ENDEAVOUR

Revue trimestrielle destinée à tenir registre du progrès
des sciences au service du genre humain

VOLUME VII OCTOBRE 1948 NUMÉRO 28

L'information scientifique

La meilleure façon de publier les résultats de travaux de recherche scientifique originaux est devenue une question de la plus haute importance. Il y a de nos jours, dans le monde entier, des hommes qui se livrent à des recherches de plus en plus spécialisées et désireux, dans un esprit d'émulation bien naturel — joint aux motifs les plus élevés — de publier rapidement leurs résultats et d'être également informés promptement des travaux des autres. L'ensemble de ce que l'on nomme parfois flatteusement la littérature scientifique est considérable. La *World List of Scientific Periodicals*, qui est sans aucun doute incomplète, donne les noms de 36.000 publications; aucun savant ne songerait même à en consulter le centième et cependant le nombre des journaux dans lesquels peuvent paraître des articles ayant trait à un même sujet est encore très vaste. On se trouve immédiatement en face du problème de la préparation et de la publication d'extraits permettant à chacun d'être tenu au courant de la parution des articles ainsi que du problème connexe de fournir des moyens faciles d'accès à l'article ainsi découvert. La façon dont le chercheur scientifique présente ses conclusions a une grande importance également, et l'on sait que bien des compte-rendus de travaux intéressants sont loin d'être satisfaisants. Ce vaste sujet du compte-rendu de recherches fut étudié à la Royal Society Empire Scientific Conference (Conférence scientifique impériale de la Royal Society) qui eut lieu en Angleterre il y a deux ans et qui suscita un si vif intérêt que la Royal Society a organisé cet été une nouvelle conférence sur l'information scientifique (Scientific Information Conference) pour étudier les divers aspects de la question de la publication scientifique en langue anglaise. Cette restriction de langue peut, au premier abord, paraître apte à limiter indûment le sujet, mais il faut remarquer que cette clause favorise généralement une certaine mesure d'accord nécessaire à la production de résultats heureux et que, d'autre part, on publie bien plus en anglais qu'en aucune autre langue, ce que l'on réalise mal en général; on estime, en fait, que bien plus de la moitié des publications scientifiques mondiales paraissent sous cette forme et qu'il y a une tendance croissante aujourd'hui dans tous les pays d'Europe à publier en anglais.

Les délégués assistant à la Conférence avaient été députés par le Royaume-Uni et toutes les parties de l'Empire britannique, ainsi que par les Etats-Unis. Le professeur D. W. Bronk, président du National Research Council (Conseil National de la Recherche) et Secrétaire pour l'Etranger de la National Academy of Sciences, faisait partie de cette dernière délégation. L'intérêt que suscitait cette Conférence du point de vue international était souligné par la présence de délégués de l'Unesco.

Lorsque l'on se trouve en face d'un problème de ce genre, on peut chercher à le résoudre de deux façons. L'une des méthodes consiste à détruire la plus grande partie de l'édifice existant pour recommencer suivant de nouvelles lignes plus ou moins strictes. L'autre consiste à tenter de développer et améliorer l'organisation déjà établie. Dans son plan exposé à la Conférence, et qui retint beaucoup l'attention, le professeur J. D. Bernal suggère de faire subir des changements radicaux aux méthodes de publication scientifique. Il désire former un petit nombre de groupes centraux — « National Distributing Authorities » (Services nationaux de Répartition), auxquels tous les hommes de science enverraient leurs compte-rendus, — ces articles décrivant les résultats obtenus sous une forme plus concise que celle employée actuellement. Le service distribuerait les articles pour les faire répartir par des experts tels que ceux qui se chargent de ce travail

dans les conditions présentes, les ferait ensuite imprimer séparément et ferait circuler ces « articles séparés » suivant un plan préalablement établi. Une autre particularité du projet consistait à dresser une liste hebdomadaire de titres. Les journaux scientifiques tels qu'ils paraissent actuellement seraient abolis dans une large mesure par l'application de ce système; toutefois on envisageait la possibilité de publier périodiquement en volumes reliés certains articles sélectionnés. Tout ce projet était imprégné d'un agréable optimisme: les experts, par exemple, devaient renvoyer les articles examinés en moins d'une semaine, mais comme, d'autre part, rien n'était prévu pour alléger leur lourde tâche actuelle, on ne pouvait voir comment il serait possible d'arriver à cette cadence accélérée. On laissait également dans le vague la nature des moyens employés pour amener les organismes existants à renoncer de leur plein gré à une partie de leurs fonctions. Le projet se heurta à une violente opposition et fut bientôt retiré par son auteur. Mais le débat qu'il suscita fit clairement voir que l'opinion générale estimait que la meilleure voie à suivre était une réforme des méthodes en usage: en particulier par un emploi plus étendu des systèmes modernes de classification, d'indexation et de reproduction, dont on pouvait voir une démonstration à l'excellente Exposition qui complétait la Conférence. Le monde scientifique sera probablement d'accord pour dire que les vœux en faveur d'une stricte uniformité d'organisation furent formulés le plus ardemment par des groupes qui ne représentaient pas généralement les esprits les plus originaux ou les plus actifs de la science, mais il y a évidemment des exceptions.

La rédaction des articles scientifiques, tant du point de vue de la forme littéraire que de la connaissance technique de l'art de l'imprimeur, fit l'objet de conseils destinés à les rendre plus clairs à la lecture et plus économiques et faciles à reproduire. On n'exprima pas formellement de vœu en faveur d'une meilleure culture générale pour les hommes de science, mais de manière implicite. La grande importance des bibliothèques et des services d'information fut soulignée avec juste raison et on fit des suggestions pour leur développement et leur perfectionnement. Citons un petit exemple, celui de l'aide précieuse que constituent les photostats fournis si rapidement et à bon marché par la Science Museum Library de Londres, pour illustrer ce qui peut être fait pour mettre à la portée de tous des journaux relativement rares. On préconisa très particulièrement d'aider plus largement cette Bibliothèque et le Patent Office (Office des Brevets). La demande qui existe pour la reproduction de ces documents prouve que les chercheurs sont au courant de leur existence et c'est là que le service des extraits devient primordial. La Conférence fournit à ce sujet de nombreux conseils de perfectionnement et demanda en particulier l'établissement d'un mécanisme permettant d'annoncer rapidement la parution de nouveaux articles et le nom de leurs auteurs. On aurait pu faire valoir que la résolution de toutes ces questions exigerait un organisme à haute compétence technique et que l'on trouverait difficilement où en recruter les membres à l'heure actuelle ou même dans un avenir prochain. Dans bien des cas il faut simplement tirer le meilleur parti possible des moyens disponibles. Il s'agit d'établir un juste milieu entre des projets qui ne peuvent être mis en pratique et l'obstination imprévoyante dans l'emploi de méthodes devenues insuffisantes, et c'est l'attitude qui semble avoir dicté les avis rendus par la Conférence.

Si cette Conférence n'a abouti à rien de sensationnel elle a cependant accompli bien des choses et l'on peut compter comme résultat positif le fait qu'elle ait souligné l'importance de conserver et de consolider plusieurs méthodes du système actuel qui sont bonnes et fonctionnent bien. Le seul fait d'avoir placé devant les yeux du chercheur scientifique cette question compliquée est un service précieux. Ce problème le touche de près et il est naturel qu'il y réfléchisse, comme il réfléchit à ceux du laboratoire, c'est-à-dire comme à des énigmes solubles et non comme à des accidents du paysage. La question a été soulevée et le Conseil de la Royal Society a décidé de nommer un Comité Permanent qui s'occuperait des services de documentation scientifique.

Rédacteur en chef: E. J. HOLMYARD, M.A., M.Sc., D.Litt., F.R.I.C.
Rédacteur adjoint: TREVOR I. WILLIAMS, B.A., B.Sc., D.Phil.
Pour les éditions étrangères: J. A. WILCKEN, B.Sc., Ph.D.

Imperial Chemical Industries, Nobel House, Buckingham Gate, London, S.W. 1

Méthodes modernes de photographie en couleurs

C. E. KENNETH MEES

Il y a à peine quarante ans que l'on voit sur le marché des plaques à photographies en couleurs, bien que l'on en connaisse les principes depuis presque un siècle. On a fait de grands progrès depuis cette époque. Déjà en 1935, on savait préparer des transparents très remarquables, qui reproduisaient fidèlement les couleurs du sujet. Maintenant, même le photographe amateur peut tirer directement sur papier des photographies en couleurs.

L'histoire de la photographie en couleurs débute avec une conférence de Clerk Maxwell, faite à la Royal Institution en 1861, sur sa théorie de la vision colorée. Il y prouva qu'on peut reproduire toute couleur en mélangeant en proportions diverses la lumière des trois couleurs fondamentales: un rouge pur, un vert pur, et un bleu-violet. Pour illustrer ce point, Maxwell avait pris trois photographies, une à travers une solution rouge, une à travers une solution verte, et la troisième à travers une solution bleue. Avec ces trois négatifs, il prépara trois positifs sur des plaques de lanternes de projection. Il superposait leurs images sur un écran, en employant trois lanternes, chacune projetant l'image de sa plaque au travers de la solution employée dans la prise du négatif correspondant. On obtient ainsi une image colorée sur l'écran.

Si l'on emploie trois lanternes pour projeter les trois couleurs fondamentales sur un écran, on peut ajuster leurs intensités de manière à obtenir du blanc. Un réglage convenable des intensités de chaque faisceau permet d'obtenir n'importe quelle couleur. Ainsi, comme on le voit sur la figure 1, le mélange des faisceaux rouge et vert produit du jaune, celui des faisceaux vert et bleu-violet produit un bleu vert, et les trois couleurs ensemble donnent du blanc.

Depuis Maxwell, beaucoup de chercheurs ont utilisé cette méthode additive. L'inconvénient majeur est l'emploi d'une lanterne assez compliquée.

En 1869, parut un petit livre très remarquable écrit par Louis Ducos du Hauron, intitulé *Les Couleurs en Photographie*. Dans ce livre, l'auteur donne les éléments de nombre de procédés possibles pour la photographie en couleurs, qui furent appliqués ensuite. L'un d'eux, devenu important depuis, s'appelle le procédé de la plaque-écran. Du Hauron suggère de recouvrir la surface d'un support avec de petits filtres, et d'appliquer une émulsion sensible à la couleur par-dessus les filtres. Un tel système permet d'avoir directement une photographie en couleurs, où l'image est découpée en un grand nombre de petites sections, prises chacune à travers l'un des trois filtres.

C'est la Société Lumière à qui l'on doit, vers 1904, le premier procédé de préparation d'éléments d'écrans colorés qui ait réussi. On recouvre la surface d'une plaque de verre de grains colorés d'amidon de riz. On colore les petits grains sphériques d'amidon en rouge, vert et bleu. Après un mélange soigneux, on en saupoudre la plaque, et on les écrase en disques plats. On remplit les intervalles de noir de fumée, passe un vernis sur le revêtement, et applique l'émulsion sur ce vernis. On voit sur la figure 2 une microphotographie de l'écran. De telles plaques furent mises en vente il y a quarante ans sous le nom de plaques *Autochromes*, et ont permis nombre de belles photographies en couleurs.

Dans le procédé de la plaque-écran, comme dans la projection triple, les couleurs sont dues au mélange de lumières aux couleurs des trois teintes fondamentales. Mais dans la nature, les objets paraissent colorés parce qu'ils absorbent certaines composantes de la lumière blanche. Sur la figure 3, on voit les trois couleurs fondamentales — rouge, vert et bleu-violet — et juste au-dessous, les couleurs obtenues en retranchant chacune des couleurs fondamentales de la lumière blanche, appelées par suite complémentaires. On a ainsi: bleu-vert, ou *blanc moins le rouge*, complémentaire du rouge; bleu-rouge, ou *magenta*, *blanc moins le vert*, complémentaire du vert; vert-rouge, ce qui paraît jaune, *blanc moins le bleu-violet*, complémentaire du bleu-violet.

Sur le trajet d'un des faisceaux d'une lanterne triple, par exemple le rouge, interposons une plaque positive tirée à partir d'un négatif du filtre rouge. On obtient sur l'écran une image bleue due aux lumières bleues et vertes, par suite de l'absorption du rouge par la plaque positive (figure 5). Nous obtenons manifestement le même résultat si, au lieu de tirer une plaque positive noire à partir du négatif rouge, et de la projeter dans la lanterne triple, nous tirons le négatif rouge en bleu-vert. De même, nous pouvons reproduire la projection d'une épreuve du négatif vert en la tirant en magenta, et celle d'une épreuve du négatif bleu en la tirant en jaune. La superposition des trois clichés donnera le même résultat que la lanterne triple: une image en couleurs naturelles. Sur la figure 4, on voit en haut trois négatifs pris à travers trois filtres — rouge, vert, et bleu-violet. Au-dessous, on voit les trois positifs. Par projection au moyen de faisceaux respectivement rouge, vert et bleu-violet, on aurait une image colorée par addition. Au lieu de le faire, imprimons le négatif rouge en encre bleu-vert, le négatif vert en encre magenta, et le négatif bleu-violet en jaune. On obtient par superposition une image colorée soustractive (figure 6).

Il y a ainsi deux méthodes différentes pour faire des photographies en couleurs à partir de négatifs triples: la méthode additive (où les trois couleurs s'ajoutent par projection), et la méthode soustractive (où il y a superposition d'images colorées). On emploie les procédés soustractifs pour faire les images en couleurs pour les illustrations, par exemple les photographies commerciales et publicitaires.

Pour avoir une photographie en couleurs soustractives, il faut faire trois négatifs, pris respectivement en lumière rouge, verte et bleue, et en préparer trois images colorées superposables. Une méthode très simple serait d'avoir les couches photosensibles, avec les filtres nécessaires incorporés dans un support, placées l'une sur l'autre, pourvu qu'on puisse ensuite trouver un moyen quelconque de former l'image colorée après l'exposition et le développement des couches. C'est ce que proposa Karl Schinzel en 1905, et la proposition de Schinzel semble être la première formulation explicite du principe des « monopack », comme on appelle maintenant ces plaques.

Schinzel proposa d'incorporer les colorants nécessaires dans les trois couches, et d'employer ensuite les images argentiques pour opérer la réduction catalytique des colorants. On suggéra d'autres procédés où les colorants sont produits dans les trois couches. Par exemple, Homolka découvrit qu'un certain nombre de révélateurs, en révélant l'argent et en s'oxydant eux-mêmes, devenaient capables de former des couleurs par combinaison avec d'autres composés chimiques, appelés maintenant des copulateurs. De cette façon, on peut produire des images colorées en développant. On élimine ensuite l'argent par un procédé de blanchiment.

En 1912, Rudolph Fischer breveta l'emploi du procédé par copulation de colorants. Il propose une « monopack » avec les trois couches sensibles aux couleurs appliquées l'une sur l'autre. Dans chaque couche, il met un copulateur pour former la couleur convenable: un copulateur produisant une couleur bleu-vert dans la couche plus profonde, sensible au rouge; un copulateur produisant une couleur magenta dans la couche moyenne, sensible au vert; un copulateur produisant du jaune, dans la couche superficielle, sensible au bleu (figure 10). La difficulté principale lorsqu'on chercha à appliquer le procédé vint de ce que les produits chimiques employés ne demeuraient pas dans leur couche. Ainsi, les copulateurs de Fischer passaient dans une couche voisine, et, par suite, il n'y avait pas une discrimination suffisante entre les images, et pas de bonnes photographies en couleurs. L'effet produit par la migration des sensibilisateurs était encore plus désastreux. Les trois couches doivent être sensibles aux trois régions du spectre. On y arrive en incorporant à l'émulsion des colorants sensibilisateurs. Une émulsion photographique ordinaire est sensible à la lumière bleue et violette. Traitée avec des colorants magenta variés, qui absorbent la lumière verte, elle devient sensible au vert, aussi bien qu'au bleu et au violet. Traitée avec des colorants bleus, qui absorbent le rouge, elle devient sensible au rouge. Dans une « monopack », la couche superficielle n'est pas sensibilisée, et elle est sensible au bleu et au violet, ainsi qu'au vert, la couche profonde est sensible au bleu et au violet, ainsi qu'au rouge. Entre la couche superficielle et la couche moyenne, il faut étaler une couche filtrante jaune, en choisissant un colorant qu'on peut détruire en développant, mais qui, pendant l'exposition, empêchera les lumières bleues et violettes d'atteindre les couches profondes. Ainsi, la couche superficielle est exposée au bleu, la moyenne au vert, et la couche profonde au rouge.

Vers 1930, on découvrit un grand nombre de nouveaux colorants sensibilisateurs. On put alors choisir ceux qui au lieu de se déplacer facilement

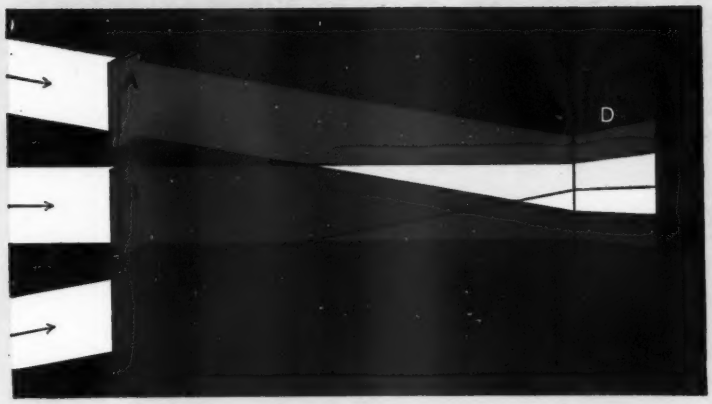


FIGURE 1 – *Synthèse des couleurs par addition des trois couleurs primaires.*

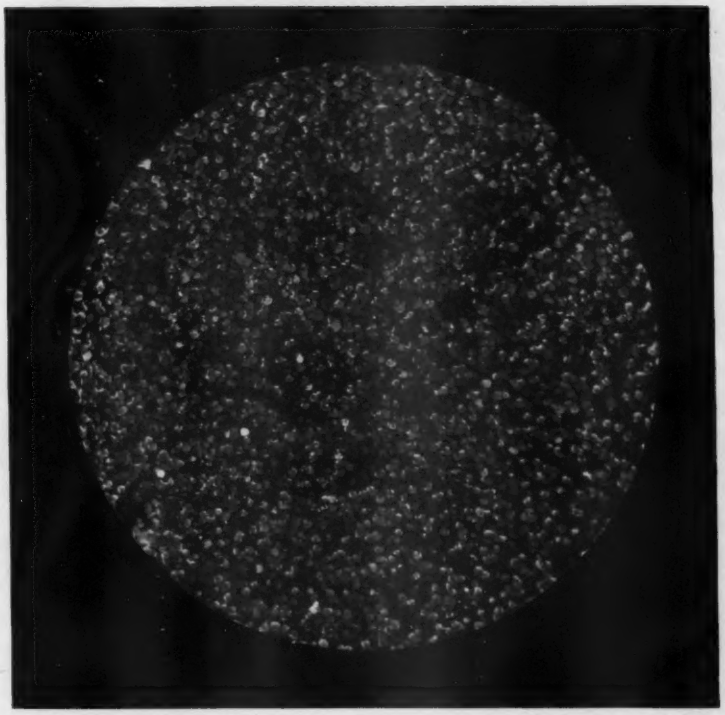


FIGURE 2 – *Microphotographie de l'écran Autochrome.*

FIGURE 3 – *Couleurs primaires et complémentaires.*

FIGURE 4 – *Négatifs et positifs à séparation de couleurs.*

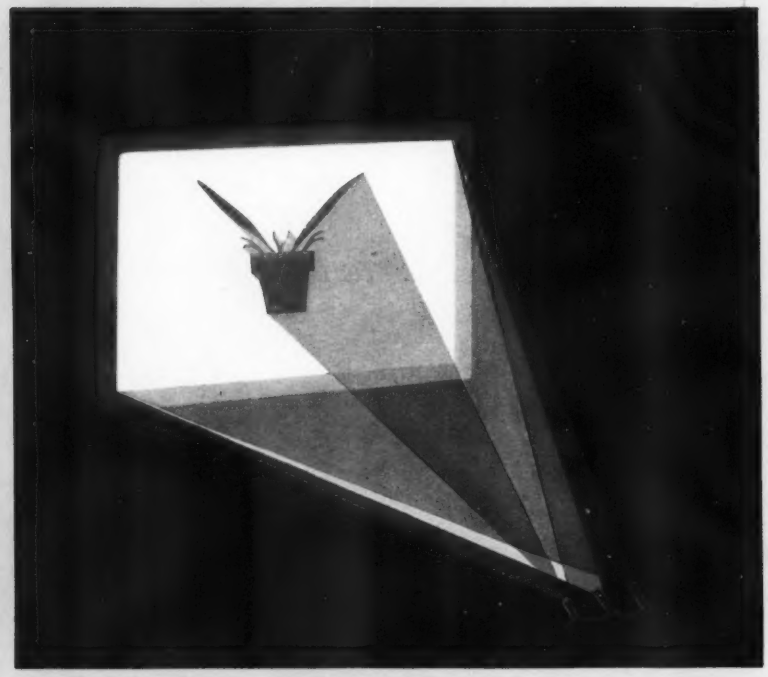


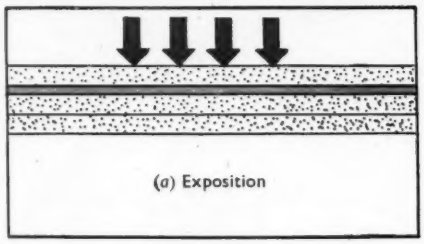
FIGURE 5 – *Projection à la lanterne triple de l'image bleue-verte produite par une plaque positive sur le trajet du faisceau rouge.*

FIGURE 6 – *Reproduction par le procédé soustractif à trois couleurs.*

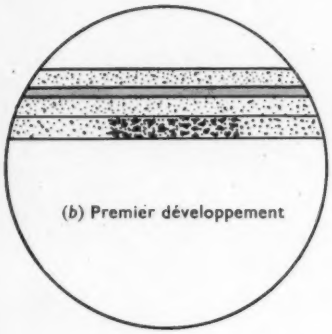
FIGURE 7 – *Négatif et épreuve Kodacolor.*

DÉVELOPPEMENT DU FILM KODACHROME

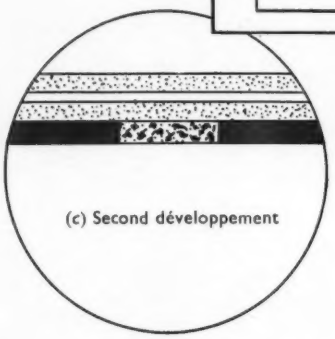
Pour expliquer la suite des opérations dans le développement du film Kodachrome, on en montre une section transversale à la fin de chaque étape principale. Dans l'exemple proposé, on avait exposé le film à un objet rouge sur fond noir.



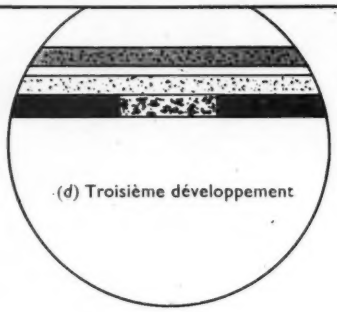
(*a*) Exposition



(*b*) Premier développement

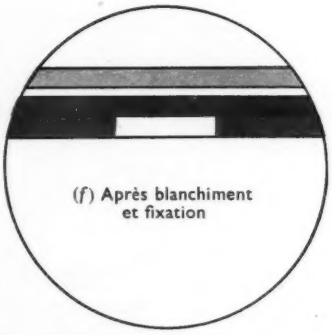


(*c*) Second développement



(*d*) Troisième développement

(*e*) Quatrième développement



(*f*) Après blanchiment et fixation

EN PROJECTION, on obtient la couleur rouge au moyen de la « fenêtre » dans la couche bleue-verte. On peut obtenir n'importe quelle autre couleur de façon analogue par une combinaison de « fenêtres » complètement ou partiellement claires dans les trois couches.

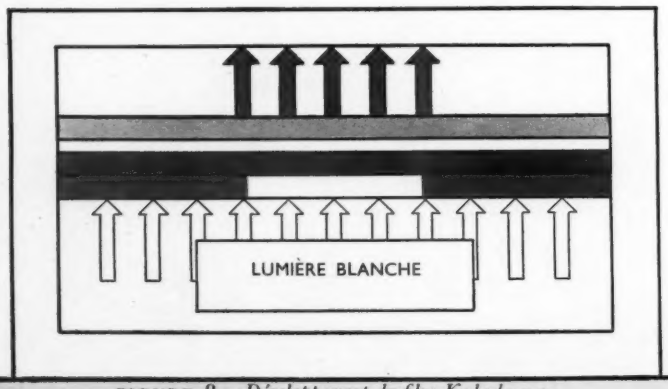


FIGURE 8 – *Développement du film Kodachrome.*

dans la gélatine, restaient attachés au bromure d'argent et y demeuraient au cours de l'application de la couche superficielle sur cette émulsion.

A cette époque, deux jeunes musiciens américains, Leopold Mannes et Leo Godowsky, s'intéressant à la chimie, en particulier celle de la photographie en couleurs, furent invités à entrer aux Laboratoires de Recherches Kodak, à Rochester (New York). C'est là qu'ils mirent au point le premier procédé monopack utilisable, appelé *Kodachrome*, et mis sur le marché en 1935.

Sur le film Kodachrome, les trois émulsions photosensibles sont appliquées dans l'ordre habituel: celle qui est sensible au rouge, sur la face dorsale, à la base de l'émulsion, celle qui est sensible au vert par dessus, puis une couche contenant une matière filtrante jaune qui empêche la lumière bleue d'atteindre les couches sensibles au vert et au rouge, enfin, par dessus, l'émulsion sans sensibilisateur qui enregistre les lumières bleues et violettes. Ces couches ne contiennent aucun composé qui puisse produire des couleurs; on les introduit dans le développement. Il fallait, à l'origine, trois développements, en introduisant chaque couleur à son tour dans les trois opérations, mais on arriva à simplifier et à développer en une seule opération. A l'heure actuelle, après exposition, le film Kodachrome est traité par un révélateur ordinaire qui révèle les négatifs à l'argent dans les trois couches. Puis, après un simple lavage, on l'expose par la face dorsale à la lumière rouge. Elle impressionne le bromure non exposé de la couche dorsale, qui n'avait pas été révélé au premier développement. Puis le film passe dans un bain contenant à la fois un révélateur de couleur et un copulateur, qui produisent un positif bleu-vert dans la couche dorsale. En effet, l'image qu'on révèle est due au bromure non exposé initialement, et le premier révélateur ne l'avait pas révélée. Elle est inversée par rapport au négatif initial exposé dans la couche profonde. On expose ensuite le film à la lumière bleue par devant, et on révèle un positif jaune dans la couche superficielle. Enfin, on révèle le bromure d'argent non exposé dans la couche moyenne avec un colorant copulateur magenta, et l'ensemble de l'argent est alors éliminé par un bain de blanchiment (figure 8).

On a rapidement adapté le procédé Kodachrome aux films de 16 mm et de 8 mm utilisés dans le cinéma d'amateurs. Le prix du film ne dépassait guère celui du film noir-blanc, et très rapidement tous les films à l'usage familial sont devenus des films en couleurs.

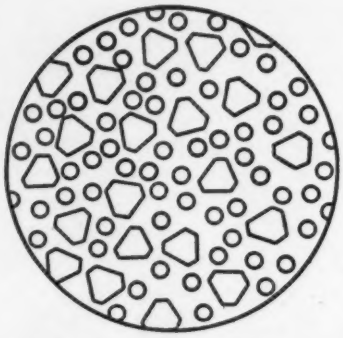
Un autre développement fut l'introduction d'un film analogue de 35 mm pour les photographies de petits appareils miniatures, devenus récemment si populaires. Ce sont naturellement des transparents, mais, pour les rendre utilisables, on a introduit un système pour les monter sur des cartes au cours du développement, et des projecteurs simples et bon marché pour les projeter sur un écran. Ce fut un très grand succès, et on fait chaque année des dizaines de millions de petites photographies, avec des résultats satisfaisants.

Tandis qu'on mettait au point ce procédé Kodachrome aux Etats-Unis, la Compagnie allemande Agfa travaillait sur le procédé Fischer, inventé en 1912. Après l'obtention de colorants sensibilisateurs qui ne migraient pas, ils purent étudier la dernière difficulté du procédé Fischer: la migration des copulateurs. Les chimistes organiciens préparèrent un certain nombre de colorants à grosses molécules qui ne traverseraient que difficilement la gélatine. On réalisa ainsi un procédé où les copulateurs se trouvaient chacun dans sa couche respective, et n'étaient plus nécessaires dans les révélateurs, comme dans le procédé Kodachrome. La Compagnie Ansco, d'abord associée avec la Compagnie allemande Agfa, a mis sur le marché des films faits par ce procédé.

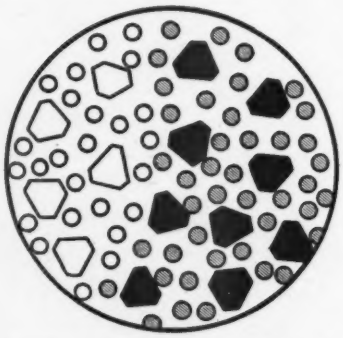
En 1940, l'armée des Etats-Unis décida qu'il fallait une méthode permettant de développer des photographies en couleurs en campagne. Alors qu'on pouvait se servir aisément du procédé Kodachrome pour le travail à grande échelle, avec des machines continues, son emploi en campagne aurait été en fait très difficile.

Pour atteindre ce but, il fallait incorporer des copulateurs dans les couches. Pour éviter les migrations, on dissout ces copulateurs dans des solvants organiques, qu'on disperse ensuite dans l'émulsion en très petites gouttes huileuses, tout comme le beurre est dispersé dans le lait. Quand on développe le film, le révélateur oxydé diffuse dans les globules et réagit alors avec les copulateurs pour former des colorants (figure 9).

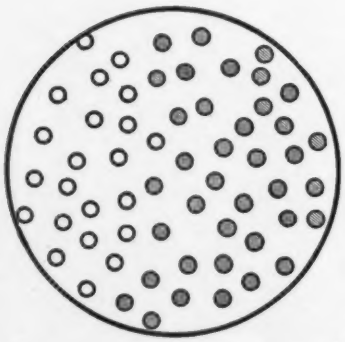
Dans le nouveau film, trois types de copulateurs sont dispersés, dissous dans les globules, un dans chaque couche de l'émulsion. Après le développement, la couche profonde (sensible au rouge) donne une image bleue, la couche moyenne (sensible au vert), une image magenta, et la couche superficielle (sensible au bleu), une image jaune. Si, par suite, on développe le film après exposition avec un révélateur générateur de



Emulsion avec des cristaux de bromure d'argent et des globules de copulateur dispersés dans la gélatine.



Couche magenta de l'émulsion après développement avec l'image en couleur et l'image en argent.



Couche magenta de l'émulsion après élimination de l'argent et du bromure d'argent.

FIGURE 9 – *Emulsion Kodacolor et formation de la couleur.*

couleurs, dont la forme oxydée peut copuler pour former des colorants, les trois couches seront révélées, et après élimination de l'argent par un bain de blanchiment, on obtiendra un négatif en couleurs. Non seulement les tons y sont renversés — le noir en blanc et le blanc en noir — mais les couleurs le sont également: on a les complémentaires. On voit un tel négatif sur la figure 7. On peut tirer ce négatif sur un papier ou un film du même type, et obtenir une photographie en couleurs, comme le montre la figure. Cela s'appelle le procédé *Kodacolor*. En plus de l'emploi militaire pour prendre des photographies aériennes, il a servi à fabriquer des rouleaux de pellicules vendues pour les appareils à rouleaux ordinaires. Après exposition, on traite le film pour avoir les négatifs, et on tire sur un papier spécial pour avoir les épreuves en couleur. On en fait maintenant plusieurs millions chaque année.

Les deux procédés Kodachrome — où l'on introduit les copulateurs pendant le développement — et Kodacolor, servent à fabriquer des plaques pour les photographes commerciaux et professionnels. Le procédé des plaques Kodachrome, introduit en 1938, donne des transparents, puisque le film est développé par inversion. Il a un inconvénient sérieux pour un photographe professionnel. On doit envoyer la pellicule à une station de développement. Pour permettre au photographe d'opérer lui-même, on a mis en vente un film du type Kodacolor, destiné à être développé par inversion en un positif, sous le nom d'*Ektachrome*. Le film contient les trois couches habituelles. Chacune contient le copulateur approprié dispersé en gouttelettes microscopiques. On développe d'abord avec un révélateur noir-blanc pour avoir un négatif, puis, après exposition à la lumière blanche, on traite par un révélateur à couleurs.

On peut employer les transparents sur plaques pour faire des images en couleurs. Pour cela, il faut préparer des négatifs à partir des transparents. Cependant, dans les transparents convenant à la vision directe, les contrastes sont en général excessifs pour la réalisation d'images satisfaisantes. L'emploi d'un masque permet d'y remédier. On tire un négatif du transparent sur une pellicule, on la développe avec un faible contraste, et on l'applique contre le transparent. Les variations d'opacité finales du transparent seront réduites en proportion de celles du négatif. On élimine par la même occasion un autre inconvénient dans la reproduction ou le tirage de transparents en couleurs, encore plus sérieux

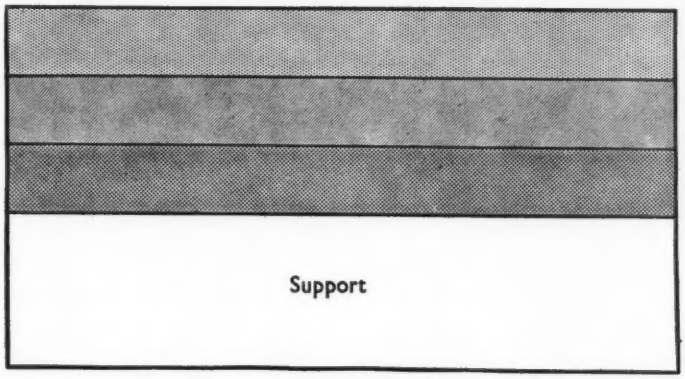


FIGURE 10 – *Tripack proposé par Fischer.*

que celui qu'entraîne l'accroissement des variations d'opacité: les caractéristiques spectrales des colorants ne sont pas parfaites; lorsque les erreurs dues à ces colorants sont répétées sur une copie, la reproduction des couleurs n'est manifestement plus satisfaisante. Un colorant bleu parfait ne devrait absorber que le rouge, mais, en pratique, les meilleurs qu'on obtienne absorbent une proportion considérable de bleu et de vert. Le colorant magenta, qui absorbe le vert, n'absorbe pas le rouge, mais le bleu, à un degré considérable. Le colorant jaune est d'une façon générale satisfaisant, car son absorption est faible dans les régions vertes et rouges du spectre. Par suite de cette absorption du vert par le colorant bleu, et du bleu par les colorants bleu-vert et magenta, il y aura sur une reproduction ou une épreuve du transparent une brillance excessive des rouges et des jaunes, par comparaison avec les bleus et les verts, dégradés par les absorptions parasites. On peut corriger ceci en partie en tirant en lumière rouge le masque négatif appliqué contre le transparent. Bien que cette correction soit imparfaite, elle fera beaucoup pour atténuer l'éclat excessif des rouges et des jaunes dans les épreuves.

Dans le film Kodacolor, employé pour obtenir des négatifs complémentaires dans les caméras à rouleaux, on applique une émulsion qui fait masque sur le film original. Après développement du négatif, le masque est exposé à travers le négatif à la lumière rouge, puis est développé comme dernière étape dans le développement. On obtient donc un masque intégral par développement du rouleau. Cette méthode pour obtenir un masque est tout-à-fait satisfaisante pour les rouleaux, mais la fabrication de masques appliqués contre les transparents, quoique possible, n'est pas très facile.

On a récemment mis au point une méthode supérieure pour surmonter la difficulté due aux masques pour les négatifs. Les copulateurs employés, au lieu d'être incolores, absorbent eux-mêmes les couleurs que les colorants ne devraient pas absorber. Ainsi, le colorant bleu absorbe du vert et du bleu, au lieu de n'absorber que du rouge. Préparons un copulateur pour colorant bleu, qui absorbe autant de vert et de bleu que le colorant. Le film présentera la même absorption pour le vert et le bleu sur toute sa surface — à la fois aux endroits où le copulateur aura été converti en colorant et à ceux où il sera resté inchangé, sans formation de colorant bleu. En fait, toute l'image sera comme si on l'avait faite avec un colorant bleu parfait, sans absorption dans le vert et dans le bleu, mais avec un filtre qui absorbe le vert et le bleu sur toute sa surface. De même, on peut fabriquer un copulateur magenta qui absorbe la même proportion de bleu-violet que le colorant magenta. Si l'on s'en sert pour faire un négatif, les épreuves ne souffriront pas du tout des absorptions défectueuses des colorants bleu, vert et magenta.

On peut réaliser des épreuves en couleurs en préparant des négatifs séparés à partir de transparents en couleur, ou de négatifs à couleurs complémentaires. Il existe deux procédés principaux pour faire des épreuves: le procédé *Carbro*, et le procédé des Transferts de couleur, ou procédé par Imbibition. Dans le procédé Carbro, on prépare des épreuves au bromure des négatifs colorés. Ceux-ci servent ensuite à faire des épreuves colorées — en bleu-vert, magenta et jaune, dans des couches de gélatine contenant des

pigments colorés. On superpose alors les trois couches de gélatine colorée dans un chassis pour en faire une seule image.

Dans le procédé de transfert de couleurs, on tire les négatifs à travers la face dorsale du film sur des films recouverts d'une émulsion lente ordinaire, teinte en jaune, et dépourvue de durcisseur. On développe alors les images avec un révélateur comme le pyrogallate alcalin, qui durcit la gélatine aux endroits où l'image est révélée. Puis, on fait partir l'émulsion non durcie par lavage à l'eau chaude, et l'on obtient une image en relief en gélatine durcie sur la surface du film. On appelle ces images en relief, des matrices. Pour obtenir une image en couleurs, on les imbibe d'une solution du colorant approprié. On peut employer presque tous les colorants acides; mais le choix du colorant dépend de sa couleur et de sa stabilité à la lumière. La matrice tirée à partir du négatif rouge est trempée jusqu'à saturation dans une solution de colorant bleu-vert. On élimine alors l'excès de colorant en rinçant dans une solution à 1% d'acide acétique, et on l'applique contre une feuille de papier contenant un mordant, obtenu, par exemple, en traitant le papier avec de l'alun. En quelques minutes, le colorant est transféré, et est absorbé sur le mordant dans le papier. La matrice demeure presque exempte de colorant. La matrice correspondant au négatif séparé vert est alors imbibée d'un colorant magenta, et celui-ci est transféré. On a soin d'appliquer l'image de façon à faire correspondre exactement avec l'image bleue qui existe déjà sur le papier. Finalement, on transfère de même l'image jaune prise en lumière bleue, et l'image en couleur est alors complète. Quand on prépare des tirages en couleurs à partir de négatifs en couleurs complémentaires, on peut aller plus vite parce qu'il n'y a pas besoin de faire des négatifs séparés. Au moyen de colorants sensibilisateurs, on peut rendre panchromatique le papier au bromure employé dans le procédé Carbro ou le procédé par transfert des couleurs, et on peut effectuer les séparations en préparant les tirages au bromure ou les matrices directement à partir des négatifs à couleurs complémentaires.

Il est peut-être préférable de rassembler sommairement les nouveaux produits pour la photographie en couleurs introduits pendant ces dernières années sous forme d'une table.

PRODUITS POUR LES MÉTHODES DE PHOTOGRAPHIE EN COULEURS EN VENTE AUX ÉTATS-UNIS

Pour les photographies

Films à développer par inversion

Film de 35 mm Kodachrome et film de 35 mm Anscocolor

Pellicules Ektachrome et pellicules Anscocolor

↓ ↓

Papier Kodachrome et papier Ansco Printon

Pellicules négatives

Pellicules Kodacolor

↓

Papier Kodacolor

Plaques

A développer par inversion: Kodachrome, Ektachrome et Anscocolor

Négatives: Kodacolor (avec copulateurs colorés) ↓

Epreuves par les procédés de transfert ou couleurs Carbro

Pour le Cinéma

Film à inversion de 16 mm et 8 mm Kodachrome et Anscocolor

Film de 16 mm Commercial Kodachrome

Film de 16 mm à duplication Kodachrome

Les figures 1, 3, 4, et 6 sont reproduites du *Photography*, par C. E. K. Mees, publié par G. Bell & Sons Ltd.

Les progrès de la chimie du fluor

H. J. EMELÉUS

Bien que l'on connaisse depuis près de deux-cent ans des dérivés du fluor, l'élément lui-même a été non seulement difficile à isoler mais encore, une fois cette étape franchie, très difficile à manier. Pendant plusieurs années les connaissances relatives à la chimie de ce corps étaient très en retard sur celle des autres halogènes et ce n'est que récemment, que le fluor et ses dérivés sont devenus familiers au laboratoire et, plus récemment encore, dans l'industrie où ils ont déjà trouvé des applications importantes.

L'historique du fluor s'étend sur une période de près de deux-cent ans, mais ce n'est qu'au début du XIXème siècle que l'on tenta d'isoler l'élément. Entre 1808 et 1816, Davy ayant établi la relation entre l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique, fit l'électrolyse de solutions aqueuses de ce dernier mais n'obtint que de l'hydrogène et de l'oxygène. Des méthodes chimiques analogues à celles employées pour la préparation du chlore ne permirent pas plus d'obtenir du fluor que des expériences d'électrolyse de fluorures métalliques fondus. En 1886 Moissan préparait pour la première fois du fluor par électrolyse d'une solution conductrice obtenue en dissolvant du fluorure de potassium dans de l'acide fluorhydrique anhydre.

Les recherches de Moissan sur le fluor sont remarquables non seulement par la façon dont il surmonta les difficultés rencontrées tant dans la production que dans le maniement du nouvel élément, à une époque où la technique de laboratoire était beaucoup moins développée que de nos jours, mais aussi par le nombre de réactions étudiées. La pile de platine ou de cuivre, remplie d'un électrolyte dont la composition était approximativement KF.12HF, et munie d'électrodes en platine iridié, fournissait un courant de fluor qui était amené à réagir avec de nombreux éléments tels que l'hydrogène, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, le carbone, le bore, le silicium, un grand nombre de métaux et les autres halogènes. Il étudia également plusieurs dérivés minéraux et découvrit et identifia de nombreux fluorures nouveaux. Bien que le but primitif de ce travail ait été de combler une lacune de la chimie systématique, en fait il ouvrit la voie à bien d'autres découvertes. Moissan obtint, par exemple, du tétrafluorométhane dont il nota l'inertie chimique. Il décrivit l'hexafluorure de soufre, employé maintenant comme gaz isolant. On peut résumer l'opinion de Moissan sur la chimie du fluor en reprenant ses propres paroles: « La recherche d'un nouveau corps simple est toujours très captivante » [1].

Après la mort de Moissan, l'étude de la chimie du fluor fut poursuivie dans son laboratoire, à Paris, par Lebeau et, en Allemagne, par Ruff. Jusqu'en 1919 on n'apporta pas de changements importants à la méthode de production de l'élément, mais les procédés de laboratoire furent peu à peu perfectionnés et les composés fluorés les plus actifs, préparés à partir de l'élément libre, devinrent mieux connus. Ruff, par exemple, fit une étude approfondie des fluorures d'halogènes, tous obtenus par réaction entre les halogènes libres et le fluor. Ces substances dont on trouvera les formules et points d'ébullition dans le tableau I, sont parfois aussi actives que le fluor lui-même mais sont, d'une façon générale, d'un maniement et d'une conservation plus aisés, ce qui fait qu'elles seront probablement au nombre des substances industrielles importantes de l'avenir.

TABLEAU I

Fluorure	*Point d'ébullition (° C)*	*Fluorure*	*Point d'ébullition (° C)*	*Fluorure*	*Point d'ébullition (° C)*
ClF ..	−100	ClF_3..	11,3	—	—
BrF ..	20	BrF_3..	127	BrF_5..	40,5
—	—	—	—	IF_5 ..	97
—	—	—	—	IF_7 ..	4,5

Ruff prépara et identifia également les fluorures supérieurs du platine et des autres métaux, démontrant comment leur combinaison avec le fluor provoque l'état de plus haute valence d'un élément. Le fluorure d'azote inerte (NF_3), obtenu par l'électrolyse du fluorure d'ammonium fondu, fut également identifié, ainsi que de nombreux autres dérivés fluorés non métalliques. L'isolement du premier oxyde de fluor (F_2O) est l'œuvre de Lebeau et Damiens, qui ont montré qu'il est formé par réaction entre le fluor et des solutions aqueuses diluées de soude. Plus tard, Ruff et

ses collaborateurs préparèrent un second oxyde beaucoup moins stable (F_2O_2) par combinaison des éléments dans un tube refroidi dans lequel on faisait passer une décharge électrique.

La chimie du fluor suscita un intérêt beaucoup plus grand sitôt que l'on apporta des perfectionnements à ses méthodes de préparation. Le premier consista à employer l'électrolyte KF.HF, fondant à 235° C au lieu de KF.12HF. Introduites en premier lieu par Argo, Mathers, Humiston et Anderson [2], les nouvelles piles avaient le grand avantage d'être bon marché puisqu'elles fonctionnaient avec une anode de graphite. Divers matériaux de construction furent employés — alliage Monel, cuivre, nickel, magnésium — et, bien que le fluor ait contenu quelques traces d'impuretés provenant de l'électrolyte (fluorures de carbone ou autres), cet élément fut mis ainsi pour la première fois à la portée des laboratoires de recherche modestement équipés. En 1927 Lebeau et Damiens [3] décrivirent un autre type de pile également pratique désigné sous le nom de pile à température moyenne, dont l'électrolyte avait pour formule KF.3HF. Celle-ci fonctionnait à des températures comprises entre 90 et 100° C et, sous sa première forme, était munie d'une anode en nickel, le graphite ne convenant pas avec cet électrolyte. Plus tard, cependant, on substitua au nickel des types spéciaux de carbone, plus économiques et donnant de meilleurs résultats opératoires.

Le pas entre les générateurs de fluor de laboratoire et les appareils de production à l'échelle industrielle fut moins difficile à franchir qu'on aurait pu le penser. En Allemagne les efforts portèrent sur le développement de la pile à haute température, avec KF.HF, et l'on arriva à une production mensuelle de 50 tonnes de fluor. Chaque pile portait un courant de 2500 ampères. Aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne la pile à température moyenne fut perfectionnée au même degré. Des rapports présentés en 1946 à la réunion de l'American Chemical Society, à Chicago [4], en donnent des descriptions détaillées.

Les difficultés rencontrées au début des recherches du fait de la forte réactivité du fluor ont été en grande partie surmontées, aussi bien au laboratoire que sur le plan industriel, par l'emploi généralisé des métaux. L'acier et le cuivre conviennent aux températures normales, mais pour des températures plus élevées le nickel ou l'alliage Monel sont préférables. Le stockage du fluor sous pression présente des problèmes particuliers dus en grande partie au fait que le type normal de compresseur ne peut être employé puisqu'il y aurait contact avec la graisse. Deux autres méthodes ont été proposées: ou bien le fluor est liquéfié puis vaporisé dans des récipients en acier ou en nickel, à des pressions allant jusqu'à 25 atmosphères, ou bien, pour des pressions plus basses, on peut employer des compresseurs du type à diaphragme. La température critique du fluor (— 129° C) ne permet pas la conservation sous forme liquide et dans la plupart des applications les plus importantes le gaz sera produit au fur et à mesure des besoins. Le chalumeau hydrogène-fluor [5] qui donne une soudure décapante pour le cuivre et d'autres métaux, nécessite cependant du fluor sous pression.

Les dix dernières années ont amené de grands perfectionnements non seulement pour les méthodes de production du fluor, mais aussi pour ses applications. Parmi celles-ci l'une des plus importantes est la production des fluorocarbures dont le plus simple (CF_4) avait été décrit par Moissan. Ruff et Keim, en 1930 [6] obtinrent pour la première fois de façon certaine la preuve de la formation de composés semblables, à poids moléculaires plus élevés, en étudiant la réaction entre le fluor et le carbone. On peut obtenir d'abord un fluorure explosif $(CF)_n$, mais si l'on imprègne au préalable le carbone avec un pour cent d'un sel de mercure, la réaction est régulière. Le produit principal est CF_4 mais il se forme également des quantités moindres de fluorocarbures de poids moléculaires plus élevés. Les chiffres suivants montrent que dans les séries C_nF_{2n+2} les points d'ébullition sont voisins de ceux des hydrocarbures correspondants. Comme on pouvait le prévoir, ils sont beaucoup plus bas que ceux des chlorocarbures en dépit de leurs poids moléculaires comparables. C'est leur volatilité ainsi que leur inertie chimique marquée et certaines propriétés physiques intéressantes qui font la valeur des fluorocarbures supérieurs au point de vue industriel.

TABLEAU II
POINTS D'ÉBULLITION

Nombre d'atomes de C	1	2	3	4	5	6	7	8	16
P.É. de l'hydrocarbure (° C) ..	−161	−88	−44	−0,5	36	68	98	125	287
P.É. du fluorocarbure (° C) ..	−128	−78	−38	−5	22	51	82	104	240

Pour préparer sur une grande échelle des fluorocarbures d'un intérêt pratique on ne peut

FIG
lab

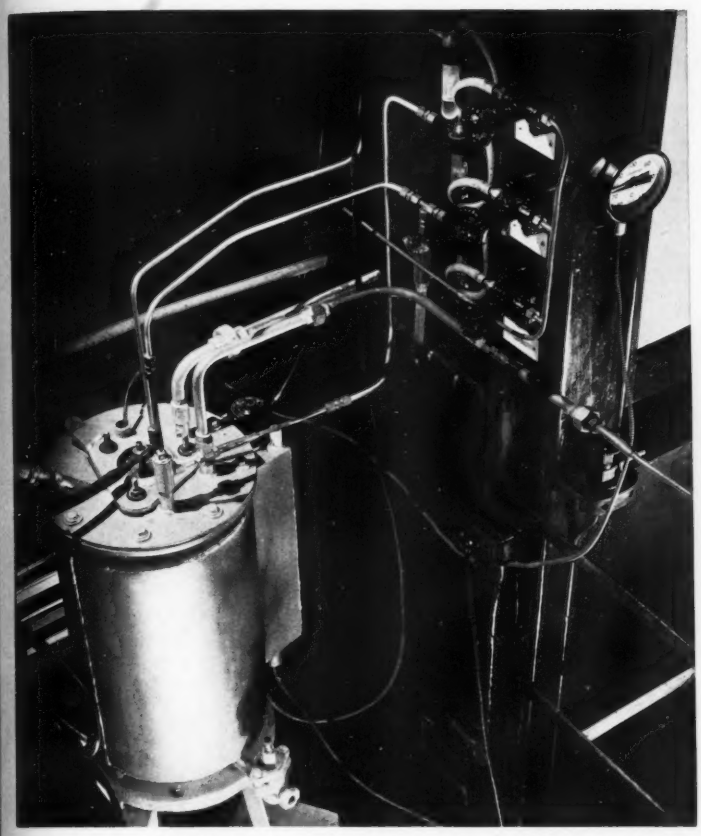


FIGURE 1 – *Petite pile à température moyenne au fluor montée pour l'emploi au laboratoire.*

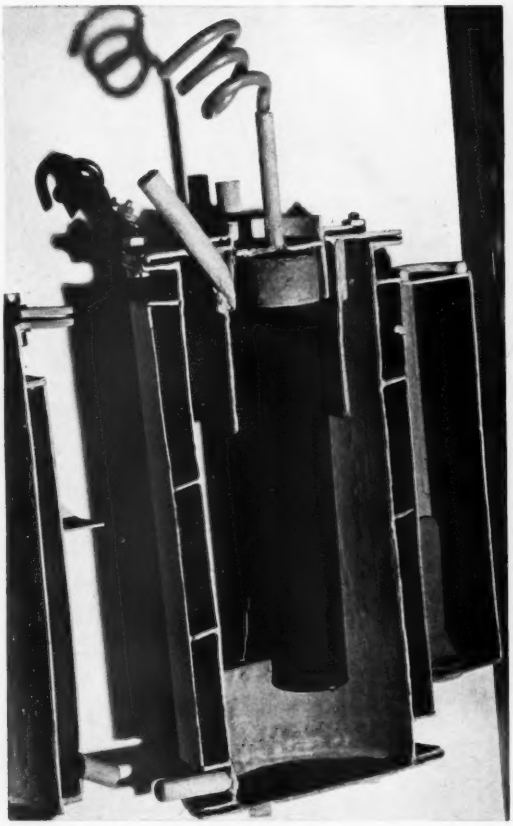


FIGURE 2 – *Section d'une petite pile à température moyenne au fluor, montrant l'anode de carbone, le diaphragme spéciale et la position du manchon de refroidissement.*

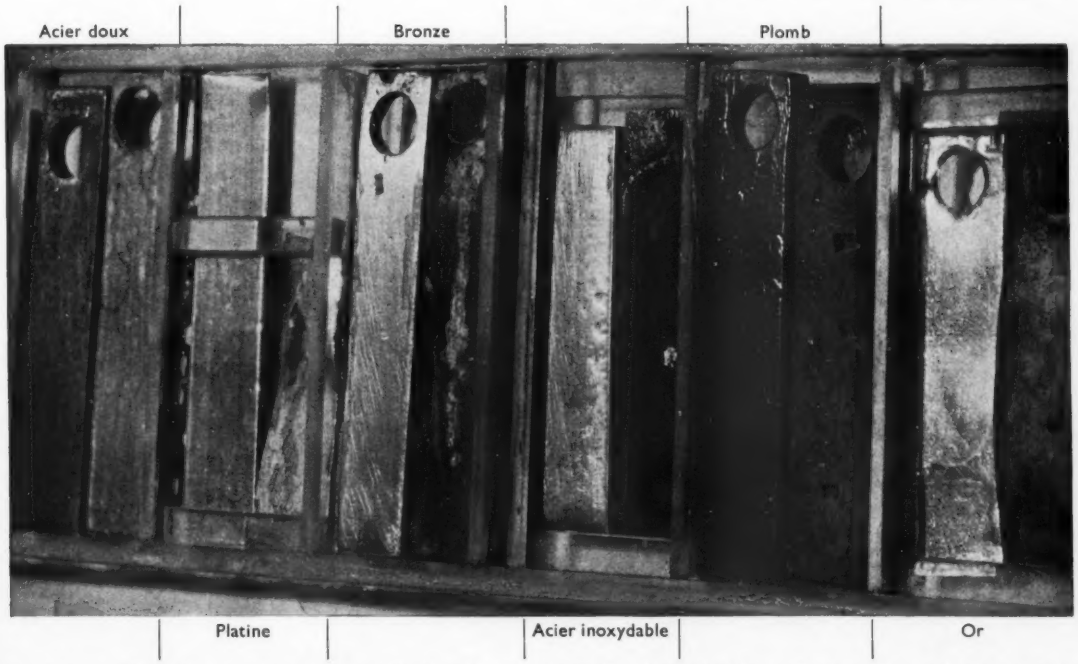


FIGURE 3 – *Corrosion de métaux exposés à l'action du fluor exempt d'acide fluorhydrique. Sauf dans le cas du bronze et du platine, qui n'ont été exposés que pendant sept heures, l'exposition a été d'une semaine et à 400° C.*

FIGURE 4 – *Compteur de courant employé avec le trifluorure de chlore. On remarquera les manchons de raccord à compression employés pour les joints verre à verre et verre à métal.*

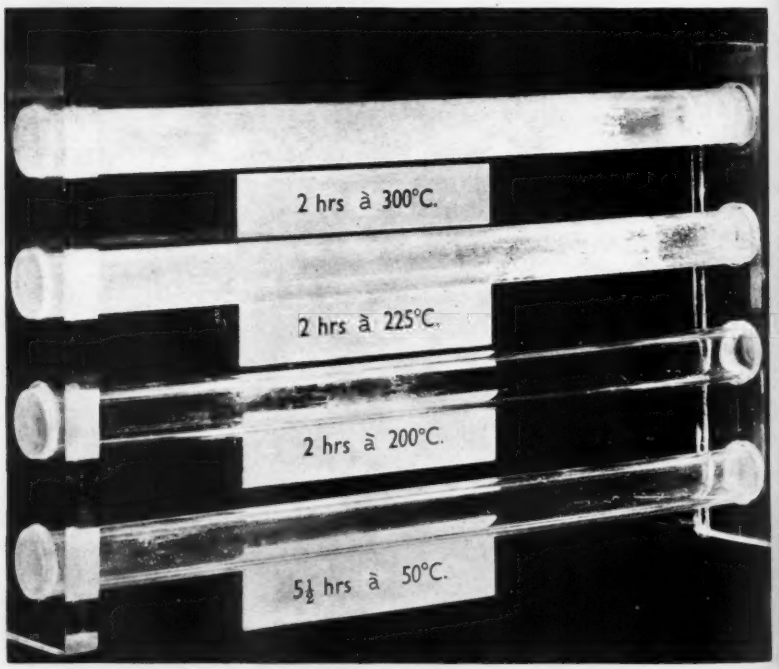


FIGURE 5 – *Verre sodique, après exposition à l'action de fluor exempt d'acide fluorhydrique.*

employer la réaction directe du carbone et du fluor parce que l'on obtient par cette voie une large proportion de tétrafluorométhane et que l'on n'a pas trouvé jusqu'à présent des méthodes permettant de transformer cette substance en composés à point d'ébullition plus élevé. Il est donc nécessaire de s'adresser à des méthodes basées sur le remplacement dans un composé convenable de l'hydrogène ou du chlore par le fluor. Jusqu'à présent deux méthodes seulement ont donné des rendements satisfaisants en hydrocarbures fluorés; ce sont:

1. La fluoruration catalytique d'une vapeur organique à 200–350° C sur catalyseur au cuivre argenté ou doré, en diluant les deux courants gazeux dans l'azote.
2. La réaction de la substance organique sous forme liquide ou vapeur, à environ 200–400° C, avec un fluorure cobaltique ou argentique.

Pour la fluoruration catalytique il est presque certain que l'action du catalyseur repose sur la formation avec le fluor d'un fluorure plus élevé (AgF_2 par exemple) qui est réduit ensuite par le composé organique. Dans la seconde méthode le fluorure métallique est formé tout d'abord dans l'enceinte de réaction par l'action du fluor ($2CoF_2 + F_2 = 2CoF_3$), après quoi on fait passer la vapeur organique jusqu'à l'épuisement du fluorure métallique actif, la réaction principale étant:

$$-CH_2- + 4CoF_3 \rightarrow -CF_2- + 2HF + 4CoF_2.$$

Le fluorure cobalteux est alors fluoré à nouveau et le cycle se reproduit.

Ces deux méthodes ont été étudiées à fond aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne. On s'est efforcé de produire des composés bouillant entre 40 et 150° C en opérant sur des huiles et graisses relativement peu volatiles. Le tableau III montre quelques résultats caractéristiques obtenus par Cady et ses collaborateurs [7] en appliquant la méthode de fluoration catalytique à des produits de volatilité très variée. On pourra voir que dans le cas de fluoration de composés aromatiques, les doubles liaisons deviennent saturées. Les rendements sont relativement élevés, en particulier pour les molécules les plus simples, mais on obtient toujours simultanément des produits incomplètement fluorés et des produits de décomposition.

TABLEAU III

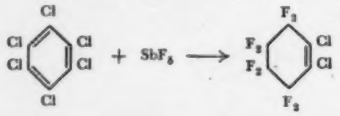
Produit fluoré	*Temp. de réaction (° C)*	*Produit obtenu*	*Rendement (%)*
C_6H_6	265	C_6F_{12}	58
n-Heptane	135	C_7F_{16}	62
$C_6H_5CF_3$	200	C_7F_{14}	85
$C_6H_4(CF_3)_2$	200	C_8F_{16}	87
Anthracène	300	$C_{14}F_{24}$	43
Huile lubrifiante à base de pétrole léger ..	300	p.é. 150–200° sous 10 mm	12

Jusqu'à présent les rendements indiqués pour la seconde méthode, appliquée à des matières similaires, sont plus élevés et montrent que le procédé est meilleur. Dans les deux cas il est avantageux d'opérer, si possible, sur un produit déjà partiellement fluoré parce que: (*a*) les rendements peuvent ainsi être augmentés et (*b*) l'introduction dans la molécule de quelques-uns des atomes de fluor à l'aide d'acide fluorhydrique, par exemple, est plus économique. Ce point est clairement mis en évidence par de récents travaux sur l'heptane [8] qui est d'abord partiellement chloré photochimiquement, puis partiellement fluoré à l'aide d'acide fluorhydrique anhydre par réaction en autoclave, et, finalement, complètement fluoré à l'aide de fluorure cobaltique ou argentique.

L'intérêt pratique des fluorocarbures dépend largement de leur stabilité thermique et de leur inertie chimique, en particulier de leur haut degré de résistance à l'oxydation, comparé à celui des hydrocarbures. Beaucoup sont stables à l'air à des températures supérieures à 300° C et sont des lubrifiants idéaux pour hautes températures. La plupart ont des propriétés diélectriques satisfaisantes. Comme solvants, les plus volatiles semblent devoir être intéressants. Ils ne sont pas inflammables et jouissent de propriétés tout-à-fait particulières. Ainsi, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et les alcools y sont insolubles, tandis que beaucoup de composés organiques halogénés s'y dissolvent.

L'inertie des fluorocarbures est désavantageuse à un point de vue puisqu'il n'est pas possible d'appliquer les méthodes normales de synthèse organique à la préparation de structures plus complexes en partant du squelette fluorocarboné. Il vaut mieux, dans ce cas, opérer sur une matière incomplètement fluorée, présentant dans sa molécule un point vulnérable. Par exemple, on peut aisément fluorer complètement par les méthodes déjà décrites l'hexachlorobenzène qui devient alors inerte. Cependant, si on le fait

réagir avec du pentafluorure d'antimoine il donne, avec un rendement moyen, un produit octofluoré contenant deux atomes de chlore résiduaires [8]. Celui-ci, par oxydation à l'aide



d'une solution aqueuse de permanganate fournit l'acide perfluoroadipique dont les groupes carboxyles sont actifs et offrent un moyen de transformer la chaîne fluorocarbonée en structures différentes.

Il y a relativement peu de réactions générales autres que celles employant le fluor qui permettent de fluorer les substances organiques. Ceci est dû en grande partie aux différences chimiques qui existent entre les réactifs d'halogénation habituels et les fluorures correspondants. Le trifluorure de phosphore et le fluorure de sulfuryle, par exemple, n'agissent pas, en tant qu'agents de fluoruration, de la même façon que les chlorures correspondants comme agents chlorurants, du fait que les atomes de fluor sont plus solidement liés.

On a cependant employé extensivement une réaction spécifique de la production des fluorures qui consiste à faire réagir les dérivés organiques chlorés, bromés ou iodés avec le trifluorure d'antimoine. Découverte il y a plus de cinquante ans par le chimiste belge Swarts, cette réaction a été remarquablement utile pour la préparation des dérivés aliphatiques halogénés (par exemple, on obtient à partir de CCl_4, dans des conditions déterminées, CCl_3F, CCl_2F_2 ou $CClF_3$). On obtient une réaction similaire avec un certain nombre d'halogénures et d'oxyhalogénures minéraux (par exemple, $SiCl_4$ donne des chlorofluorures), ainsi qu'avec des groupes halogénés attachés à un noyau aromatique (par exemple $C_6H_5CCl_3 \rightarrow C_6H_5CF_3$). La facilité de remplacement varie largement d'un cas à un autre; la réaction se produit parfois par chauffage à reflux mais dans d'autres cas il est indispensable de l'effectuer en autoclave. On peut également employer pour ces réactions l'acide fluorhydrique anhydre, soit seul, soit en combinaison avec le fluorure d'antimoine.

Les travaux de Swarts eurent pour résultat la préparation d'un nombre étonnamment élevé d'halogénures mixtes simples, mais ils attirèrent peu l'attention jusqu'en 1931, lorsque Midgley suggéra l'emploi des chlorofluorures de carbone et de leurs dérivés comme produits réfrigérants. Ces composés — les « Fréons » — ne sont pratiquement pas toxiques, sont inertes et présentent de plus d'excellentes propriétés thermodynamiques. Ils sont très employés dans les installations de réfrigération et de climatisation où ils présentent des avantages sur les réfrigérants tels que l'ammoniaque. Les « Fréons » présentent, comme on pourra le voir d'après les chiffres caractéristiques ci-après, une série intéressante de points d'ébullition:

	Point d'ébullition (° C)
$CHClF_2$	− 40,8
CCl_2F_2	− 29,8
$CHCl_2F$	8,9
CCl_3F	23,7
$CCl_2F.CCl_2F$	47,6

La réaction de Swarts, ou l'une de ses modifications, est encore appliquée industriellement à la préparation de matières colorantes contenant le groupe de substitution CF_3 dans la molécule, le groupe CCl_3 fixé à un noyau aromatique étant parmi les plus aisément fluorés de cette façon.

Au nombre des composés préparés par Swarts on trouve des oléfines partiellement fluorées et le succès de la préparation du polyéthylène ou « Polythène » fit naturellement envisager la possibilité d'obtenir des polymères des chloro-fluoroéthylènes ou du fluoroéthylène. Le tétrafluoroéthylène monomère fut identifié pour la première fois par Ruff et Bretschneider [10], mais son polymère ne fut décrit qu'en 1941. Depuis cette époque ce polymère est fabriqué industriellement. On obtient d'abord le monomère par cracking de « Fréon» commercial CF_2HCl, à 650–800° C, la réaction principale étant $2CF_2HCl \rightarrow C_2F_4 + 2HCl$.

Le rendement en monomère gazeux (p.é. − 76,3° C) peut atteindre 90–95% bien que des réactions secondaires donnent des quantités négligeables de polymères tels que $H(CF_2)_nCl$, où n peut atteindre la valeur 14, ainsi que des produits cycliques du même genre. On provoque la polymérisation du monomère en solution aqueuse sous pression et en présence de catalyseurs comme des persulfates minéraux ou des dérivés peroxydés. Le polymère est un solide blanc, remarquablement résistant à la chaleur et à l'oxydation — il peut supporter des températures supérieures à 300° C pendant un temps assez long sans altération — ainsi qu'à la plupart des réactifs chimiques Par exemple, l'eau régale à chaud et les solvants à leur point d'ébullition, sont sans action. Les propriétés électriques du polytétrafluoroéthylène

sont également bonnes car il présente en même temps un facteur de puissance et une constante diélectrique peu élevés. Toutefois cette matière est difficile à travailler mais on l'a cependant beaucoup employée sous forme de moulages (par exemple pour des joints dans les installations chimiques industrielles).

Bien qu'ils ne présentent pas une aussi grande inertie chimique que les composés complètement fluorés, on emploie également les polychlorofluoroéthylènes comme matières plastiques et comme lubrifiants. Ici encore, la matière première initiale est le produit industriel « Fréon 113 » ($CF_2Cl—CFCl_2$) qui passe à l'état de polymère par les phases suivantes [12]:

$$CF_2Cl—CFCl_2 \xrightarrow[\text{alcool}]{\text{Zn}} CF_2{=}CFCl$$

$$CF_2{=}CFCl \xrightarrow[CHCl_3]{\text{peroxyde de benzoyle}} R(CF_2—CFCl)_nR'.$$

Le premier stade de la réaction se produit quantitativement à la température d'ébullition de l'alcool, le monomère volatile produit étant séparé à mesure de sa formation. On peut stabiliser le monomère pour l'emmagasinage à l'aide de substances telles que la tributylamine: sa polymérisation est spontanée et fournit des produits solides. Lorsque l'on veut obtenir des polymères liquides pour la lubrification, on effectue la réaction dans le chloroforme en présence de peroxyde de benzoyle comme catalyseur. La polymérisation est une réaction en chaîne et l'on suppose que le catalyseur et le solvant fournissent tous deux les groupes terminaux des molécules à chaînes linéaires. Le mécanisme du processus peut être représenté d'abord par une dissociation thermique du peroxyde de benzoyle avec formation d'un radical libre R qui réagit ensuite de la façon suivante:

$$R + n(CF_2{=}CFCl) \rightarrow R(CF_2—CFCl)_n$$
$$R(CF_2—CFCl)_n + CHCl_3 \rightarrow R(CF_2—CFCl)_nH + CCl_3$$
$$CCl_3 + n(CF_2{=}CFCl) \rightarrow CCl_3(CF_2—CFCl)_n.$$

La présence d'atomes actifs dans les groupes terminaux du polymère exige une fluoration finale du produit des réactions précédentes: on l'effectue en chauffant à 200° C le polymère brut avec du trifluorure de cobalt. La distillation finale

$$R(CF_2—CFCl)_nR' \xrightarrow{CoF_3} R''(CF_2—CFCl)_nR'''$$

fournit une matière dont la chaîne comporte environ 12 atomes de carbone et qui présente d'excellentes propriétés lubrifiantes, ainsi qu'une série de graisses à poids moléculaire plus élevé. Parmi les composés du fluor plus connus, le plus important de beaucoup est l'acide fluorhydrique. On a déjà cité quelques-unes de ses principales applications mais il y en a un certain nombre, relativement récentes, qui semblent devoir acquérir une grande importance. Par exemple, il est un excellent catalyseur des réactions d'alcoylation et d'acylation et a été employé sur une très grande échelle dans la synthèse par alcoylation de l'essence à haute teneur en octane. Simons et McArthur [13] mettent encore en évidence une application virtuelle de ce corps en montrant que les composés aromatiques en solution dans l'acide fluorhydrique peuvent être oxydés par l'oxygène moléculaire sous pression, en présence de véhicules tels que l'oxyde arsénieux, l'oxyde ferrique et l'oxyde d'argent. On peut, par exemple, oxyder par ce procédé le benzène en phénol avec un rendement très élevé.

Les emplois industriels des composés fluorés sont déjà considérables et cet article n'en a mentionné qu'une partie. Sa principale matière première, le fluorure de calcium, est abondant, et l'on a toute raison de penser que l'industrie qui vient seulement de naître, continuera à se développer en nous donnant de nouveaux produits dans le domaine des matières plastiques, des solvants, des lubrifiants, des insecticides et des produits pharmaceutiques.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MOISSAN. *Le Fluor et ses Composés*, p. viii.

[2] ARGO, MATHERS, HUMISTON et ANDERSON. *J. Physical Chem.*, 1919, **23**, 348.

[3] LEBEAU et DAMIENS. *Comp. rend.*, 1925, **181**, 917.

[4] *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 235–433.

[5] PRIEST et GROSSE. *Ibid.*, 1947, **39**, 431.

[6] *Z. anorg. Chem.*, 1930, **192**, 249.

[7] CADY, GROSSE, BARBER, BRUGER et SHELDON. *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 290.

[8] MCBEE, HOLTON, EVANS, ALBERTS, WELCH, LIGETT, SCHREYER et KRANTZ. *Ibid.*, 1947, **39**, 310.

[9] MCBEE, WISEMAN et BACHMAN. *Ibid*, 1947, **39**, 415.

[10] *Z. anorg. Chem.*, 1939, **210**, 173.

[11] PARK, BENNING, DOWNING, LAUCIUS et MCHARNESS. *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 354.

[12] MILLER, DETTMEN, EHRENFELD et PROBER. *Ibid.*, 1947, **39**, 333.

[13] SIMONS et MCARTHUR. *Ibid.*, 1947, **39**, 364.

La loi de Boyle

DOUGLAS McKIE

On donne encore souvent le nom de loi de Mariotte à cette généralisation célèbre, la loi de Boyle, et même des compatriotes de Boyle l'appellent parfois loi de Boyle et Mariotte. Boyle l'annonça en 1662, à la suite d'expériences approfondies et menées avec soin. Les travaux de Mariotte parurent bien plus tard.

En 1660, Robert Boyle publiait à Oxford ses *New Experiments Physico-Mechanicall, Touching The Spring of the Air, and its Effects* (*Made, for the most part, in a New Pneumatical Engine*) (Nouvelles Expériences Physico-Mécaniques sur l'Elasticité de l'Air et ses Effets, réalisées, pour la plupart, dans une Nouvelle Machine Pneumatique), etc. Dans ce livre remarquable, Boyle décrit des expériences sur le poids et la pression de l'air, le vide, la combustion et la respiration, la solubilité de l'air dans l'eau et son inclusion dans le mercure, la compressibilité de l'eau, l'ébullition des liquides aux températures ordinaires sous pression réduite, et bien d'autres sujets fortuits. Il fit ses expériences au cours des années 1658 et 1659; le livre, sous la forme d'une lettre à son neveu Lord Dungarvan, est daté à la fin « Becon's-field ce 20 décembre 1659 ».

Boyle, à juste titre, attire spécialement notre attention sur la dix-septième de ses quarante-trois expériences (sans compter plusieurs « essais » subsidiaires), « dont l'épreuve satisfaisante est le bénéfice principal que j'escomptais de notre Machine ». En bref, Boyle inclut dans le réservoir de la machine pneumatique l'appareil dit de Torricelli, qui comporte un tube d'environ un mètre de longueur et 7 mm de diamètre, fermé à une extrémité et rempli de mercure, renversé dans un petit récipient cylindrique qui contient du mercure, tandis que le passage de l'autre extrémité est rendu étanche à l'air au moyen de « diachylon » fondu. En faisant le vide dans le réservoir, Boyle observa que le mercure du tube, qui était évidemment déjà tombé à sa hauteur normale de 76 cm environ, continuait à descendre, sa hauteur diminuant à chaque coup de pompe. « Cette expérience », écrivait Boyle, « fut répétée à quelques jours de là devant ces professeurs de mathématiques excellents et justement célèbres, les docteurs *Wallis*, *Ward* et Mr *Wren*, qui se plurent à l'honorer de leur présence ». Cette fois le mercure du tube tomba à 2,5 cm au-dessus de celui du récipient cylindrique dans lequel le tube était plongé. Mais Boyle était préoccupé « à cause de petites particules d'air mélangées à celles du mercure », et en fait le mercure ne put regagner sa hauteur initiale quand l'air fut réintroduit dans le réservoir.

Néanmoins, le résultat espéré était acquis; en effet, en faisant le vide dans le réservoir il était démontré que le mercure du tube de Torricelli « est en équilibre avec un Cylindre d'Air supposé s'élever du mercure adjacent jusqu'à la limite de l'Atmosphère ».

En vidant le réservoir, Boyle s'était mis à considérer la diminution de « l'élasticité de l'air », et il avait parlé de « pression de l'air »; mais il regrettait de ne pas avoir encore été à même d'établir la relation entre « la pression de l'air » dans le réservoir et « le poids de Mercure » dans le tube, malgré son impression que « notre Expérience nous donne diverses choses qu'on pourrait employer en vue d'une telle découverte ». Il procéda à d'autres expériences que nous mentionnerons plus loin, et les résultats en furent transmis à la Royal Society en 1661.

En 1661, dans un livre publié à Londres et intitulé *Tractatus de corpore inseparabilitate*, etc., Franciscus Linus critiquait les idées de Boyle sur l'expérience de Torricelli. L'auteur, sans nier le poids et l'élasticité de l'air, prétendait que ces propriétés n'étaient pas suffisantes, et que la colonne de mercure était maintenue en équilibre au moyen d'un étrange « funiculus », ou substance mince, qui la retenait au sommet du tube. « On peut sentir la tension du funiculus », disait-il, « si l'extrémité du tube est bouchée avec le doigt au lieu d'être scellée ».

C'est pour répondre aux critiques de Linus, dans *A Defence of the Doctrine touching the Spring and Weight Of the Air*, etc. (Une Défense de la Doctrine concernant l'Elasticité et le Poids de l'Air, etc.), en appendice à la seconde édition des *New Experiments* (Londres, 1662), que Boyle publia pour la première fois la loi à laquelle s'attache son nom.

D'un long tube de verre il fit un U à branches inégales, l'une courte et fermée au bout, l'autre longue et ouverte; « ce Tube avait une large section, et il était si long que le Cylindre formé par la courte branche pouvait contenir une bande de papier de 12 pouces (30 cm), préalablement graduée en quarts de pouces, tandis que l'autre était munie d'une bande de plusieurs pieds, divisée de la même façon: du mercure fut versé dans la partie courbe du tube, de sorte que son niveau était le même dans les deux branches, . . . de plus en plus de mercure fut versé dans la longue branche: la hauteur du *Mercure* dans la longue fut soigneusement notée chaque fois que l'on pouvait observer qu'il avait monté d'une division dans la branche courte et les diverses observations prises ainsi étant consignées au fur et à mesure, il en résulta la Table suivante » (figure 1).

A Table of the Condenſation of the Air.

A	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
48	12	00	Added to 29 makes	$29\frac{2}{16}$	$29\frac{2}{16}$
46	$11\frac{1}{2}$	$01\frac{7}{16}$		$30\frac{9}{16}$	$30\frac{4}{16}$
44	11	$02\frac{11}{16}$		$31\frac{15}{16}$	$31\frac{12}{16}$
42	$10\frac{1}{2}$	$04\frac{6}{16}$		$33\frac{8}{16}$	$33\frac{1}{7}$
40	10	$06\frac{1}{16}$		$35\frac{4}{16}$	35--
38	$9\frac{1}{2}$	$07\frac{14}{16}$		37--	$36\frac{15}{19}$
36	9	$10\frac{1}{16}$		$39\frac{1}{16}$	$38\frac{7}{8}$
34	$8\frac{1}{2}$	$12\frac{8}{16}$		$41\frac{10}{16}$	$41\frac{2}{17}$
32	8	$15\frac{1}{16}$		$44\frac{3}{16}$	$43\frac{11}{16}$
30	$7\frac{1}{2}$	$17\frac{15}{16}$		$47\frac{5}{16}$	$46\frac{1}{5}$
28	7	$21\frac{1}{16}$		$50\frac{5}{16}$	50--
26	$6\frac{1}{2}$	$25\frac{1}{16}$		$54\frac{5}{16}$	$53\frac{10}{13}$
24	6	$29\frac{11}{16}$		$58\frac{11}{16}$	$58\frac{3}{8}$
23	$5\frac{3}{4}$	$32\frac{1}{16}$		$61\frac{1}{16}$	$60\frac{16}{23}$
22	$5\frac{1}{2}$	$34\frac{15}{16}$		$64\frac{1}{16}$	$63\frac{6}{11}$
21	$5\frac{1}{4}$	$37\frac{12}{16}$		$67\frac{1}{16}$	$66\frac{4}{7}$
20	5	$41\frac{9}{16}$		$70\frac{13}{16}$	70--
19	$4\frac{3}{4}$	45--		$74\frac{2}{16}$	$73\frac{13}{19}$
18	$4\frac{1}{2}$	$48\frac{12}{16}$		$77\frac{10}{16}$	$77\frac{2}{3}$
17	$4\frac{1}{4}$	$53\frac{15}{16}$		$82\frac{12}{16}$	$82\frac{6}{17}$
16	4	$58\frac{2}{16}$		$87\frac{14}{16}$	$87\frac{3}{8}$
15	$3\frac{3}{4}$	$63\frac{15}{16}$		$93\frac{11}{16}$	$93\frac{1}{5}$
14	$3\frac{1}{2}$	$71\frac{1}{16}$		$100\frac{7}{16}$	$99\frac{6}{7}$
13	$3\frac{1}{4}$	$78\frac{11}{16}$		$107\frac{13}{16}$	$107\frac{7}{13}$
12	3	$88\frac{2}{16}$		$117\frac{2}{16}$	$116\frac{4}{9}$

AA. The number of equal ſpaces in the ſhorter leg, that contained the ſame parcel of Air diverſly extended.

B. The height of the Mercurial Cylinder in the longer leg, that compreſs'd the Air into thoſe dimenſions.

C. The height of a Mercurial Cylinder that counterbalanc'd the preſſure of the Atmoſphere.

D. The Aggregate of the two laſt Columns *B* and *C*, exhibiting the preſſure ſuſtained by the included Air.

E. What that preſſure ſhould be according to the *Hypotheſis*, that ſuppoſes the preſſures and expanſions to be in reciprocal proportion.

FIGURE 1 – *Table de la condensation, reproduite d'après la* Defence.

A Table of the Rarefaction of the Air.

A	*B*	*C*	*D*	*E*
1	00	Subtracted from 29¼ leaves	$29\frac{1}{4}$	$29\frac{1}{4}$
$1\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{8}$		$19\frac{1}{8}$	$19\frac{1}{6}$
2	$15\frac{1}{8}$		$14\frac{1}{8}$	$14\frac{7}{8}$
3	$20\frac{1}{8}$		$9\frac{1}{8}$	$9\frac{15}{12}$
4	$22\frac{1}{8}$		$7\frac{1}{8}$	$7\frac{7}{16}$
5	$24\frac{1}{8}$		$5\frac{1}{8}$	$5\frac{12}{20}$
6	$24\frac{7}{8}$		$4\frac{7}{8}$	$4\frac{23}{24}$
7	$25\frac{1}{8}$		$4\frac{1}{8}$	$4\frac{1}{4}$
8	$26\frac{1}{8}$		$3\frac{1}{8}$	$3\frac{13}{32}$
9	$26\frac{1}{8}$		$3\frac{1}{8}$	$3\frac{13}{36}$
10	$26\frac{5}{8}$		$3\frac{1}{8}$	$2\frac{12}{40}$
12	$27\frac{1}{8}$		$2\frac{1}{8}$	$2\frac{13}{48}$
14	$27\frac{5}{8}$		$2\frac{1}{8}$	$2\frac{1}{8}$
16	$27\frac{5}{8}$		$2\frac{1}{8}$	$1\frac{13}{64}$
18	$27\frac{7}{8}$		$1\frac{7}{8}$	$1\frac{47}{72}$
20	28+		$1\frac{5}{8}$	$1\frac{9}{80}$
24	$28\frac{1}{8}$		$1\frac{1}{8}$	$1\frac{11}{96}$
28	$28\frac{1}{8}$		$1\frac{1}{8}$	$1\frac{1}{16}$
32	$28\frac{1}{8}$		$1\frac{1}{8}$	$0\frac{19}{128}$

A. The number of equal ſpaces at the top of the Tube, that contained the ſame parcel of Air.

B. The height of the Mercurial Cylinder, that together with the Spring of the included Air counterbalanced the preſſure of the Atmoſphere.

C. The preſſure of the Atmoſphere.

D. The Complement of *B* to *C*, exhibiting the preſſure ſuſtained by the included Air.

E. What that preſſure ſhould be according to the *Hypotheſis*.

FIGURE 2 – *Table de la raréfaction, reproduite d'après la* Defence.

Ainsi que Boyle le reconnaît lui-même à cet endroit, c'est Richard Townley qui lui suggéra l'*Hypothèse*, selon laquelle les pressions et les expansions sont inversement proportionnelles; mais Townley n'acheva pas le « *Discours* » promis, et, pour autant qu'on le sache, il ne fit pas d'expériences non plus. « Par conséquent », poursuit Boyle, « nous allons présenter au lecteur ce qui suit »; la suite est un rapport sur les résultats d'une série d'expériences sur la raréfaction. Il colla une bande de papier graduée en huitièmes de pouces le long d'un tube ouvert aux deux extrémités qu'il plongea dans un autre, plus grand et presque entièrement rempli de mercure; l'ayant scellé avec de la cire à l'extrémité supérieure, un pouce d'air

To

environ y fut emprisonné. Ensuite, il le souleva peu à peu, tout en mesurant la hauteur de la colonne de mercure et celle de l'air emprisonné qui se dilatait progressivement. La table suivante donne les résultats obtenus (figure 2).

Auparavant, les 11 et 18 septembre 1661, Boyle avait fait à la Royal Society un exposé de ses expériences sur la « condensation », et le procès-verbal de cette dernière réunion dit que « Mr Boyle a remis un rapport écrit au sujet de son expérience sur la compression de l'air au moyen d'un tube à mercure: ce rapport sera enregistré ». Dans les archives de la société, ce rapport se présente sous la forme d'une table de résultats expérimentaux identique à celle que nous avons déjà citée, et qui fut publiée en 1662 (figure 3).

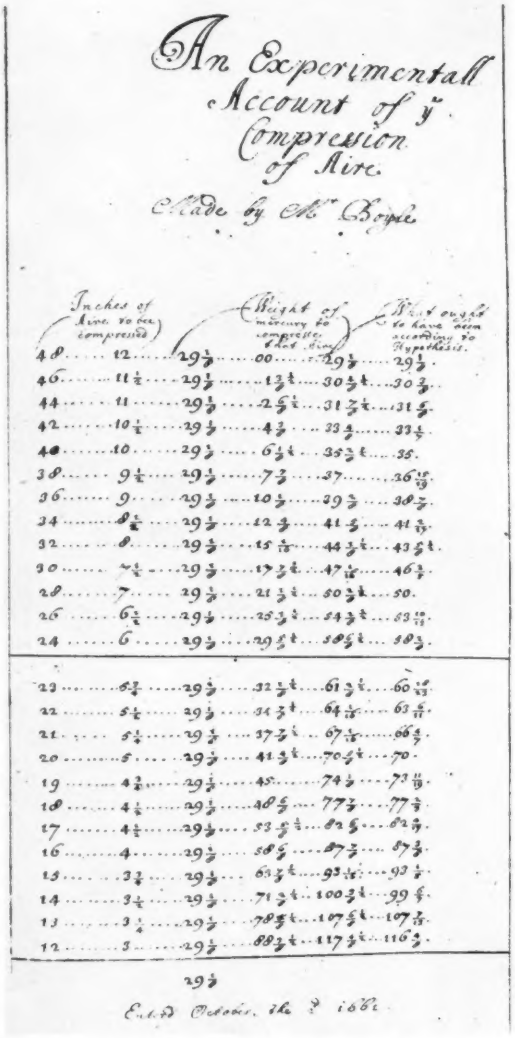
On ne trouve aucune trace de la correspondance entre Boyle et Townley concernant l'hypothèse de ce dernier. Plus tard, Hooke fit allusion au « Livre Pneumatique », justement célèbre, de Boyle, et à « l'Hypothèse de Mr Townly », et il décrivit certaines expériences qu'il avait faites le 2 août 1661, « ayant récemment entendu parler de l'Hypothèse de Mr. Townly », mais il ne prétendit pas qu'il avait devancé Boyle (*Micrographia*, Londres, 1665, pp. 222–8). Un rapport de Hooke concernant des expériences sur la raréfaction, présenté le 10 décembre 1662 à la Royal Society, se trouve in extenso dans ses archives.

L'œuvre complète de Boyle fut donc publiée en 1662. La *Defence* était bien connue, et une nouvelle édition parut en 1663 (*Defensio doctrinae*, etc., Londres, 1663). D'autres éditions en Latin parurent à Rotterdam en 1669 et à Genève en 1677, toutes avant la publication du livre de Mariotte, sauf peut-être celle de 1677, et cela même paraît douteux.

Edmé Mariotte était membre de l'Académie des Sciences de Paris. On dit que l'ouvrage qui contient son énoncé de la loi reliant la pression et le volume de l'air fut publié en 1676. Une recherche approfondie dans la littérature n'a pas encore confirmé cette date.

De la Nature de l'Air de Mariotte est la deuxième dissertation de ses *Essays de Phisique*, qui n'a qu'une page générale de titre, ou plutôt un demi-titre sans lieu ni date de publication, et sans nom d'auteur; ce demi-titre recouvre quatre dissertations, ayant chacune une page de titre séparée, avec le lieu, la date de publication et le nom de l'auteur; les pages en sont numérotées séparément. Les trois premières dissertations, d'après le titre, sont de 1679, la quatrième est de 1681.

C'est la deuxième qui nous intéresse. Les


An Experimentall Account of ye Compression of Aire.
Made by Mr Boyle

Inches of Aire to be compressed			Height of mercury to compress that Aire		What ought to have been according to Hypothesis.
48	12	29 1/2	00	29 1/2	29 1/2
46	11 1/2	29 1/2	12 1/2 t	30 1/2 t	30 3/4
44	11	29 1/2	25 1/2 t	31 7/2 t	31 5/8
42	10 1/2	29 1/2	43/4	33 3/4	33 1/5
40	10	29 1/2	6 1/2 t	35 1/2 t	35.
38	9 1/2	29 1/2	7 3/4	37	36 15/19
36	9	29 1/2	10 1/2	39 1/2	38 7/8
34	8 1/2	29 1/2	12 3/4	41 5/8	41 3/17
32	8	29 1/2	15 1/16	44 1/2 t	43 5/8 t
30	7 1/2	29 1/2	17 1/2 t	47 1/16	46 1/2
28	7	29 1/2	21 1/2 t	50 1/2 t	50.
26	6 1/2	29 1/2	25 1/2 t	54 1/2 t	53 10/13
24	6	29 1/2	29 5/8 t	58 5/8 t	58 1/2
23	5 3/4	29 1/2	32 1/2 t	61 1/2 t	60 15/23
22	5 1/2	29 1/2	35 3/4 t	64 1/16	63 11/21
21	5 1/4	29 1/2	37 3/4 t	67 1/16	66 4/7
20	5	29 1/2	41 1/2 t	70 5/8 t	70
19	4 3/4	29 1/2	45	74 1/2	73 11/19
18	4 1/2	29 1/2	48 5/8	77 3/4	77 7/8
17	4 1/4	29 1/2	53 5/8	82 5/8	82 5/17
16	4	29 1/2	58 5/8	87 3/4	87 3/4
15	3 3/4	29 1/2	63 3/4 t	93 1/16	93 1/5
14	3 1/2	29 1/2	71 1/2 t	100 3/4 t	99 5/8
13	3 1/4	29 1/2	78 5/8 t	107 5/8 t	107 7/13
12	3	29 1/2	88 3/4 t	117 1/2 t	116 3/4

29 1/2

Entd October. the 2 1661

FIGURE 3 – *Table du Registre manuscrit de la Royal Society.* (Reproduite avec la permission du Président et du Conseil.)

expériences, — six en tout — ressemblent à celles de Boyle. Mariotte part du principe que l'air est pesant, ce qui découle de l'expérience de Torricelli; il montre ensuite que le volume de l'air dépend du poids auquel il est soumis. Dans un tube de 102 cm fermé à une extrémité, il versa du mercure jusqu'à 71 cm de hauteur, de sorte qu'il restait 31 cm d'air. Ensuite il retourna le tube dans du mercure de façon qu'il y eût 2,5 cm au-dessous, et un mètre au-dessus de la surface du mercure. Si l'air se dilate en suivant la loi proposée, à savoir que sa « condensation » est

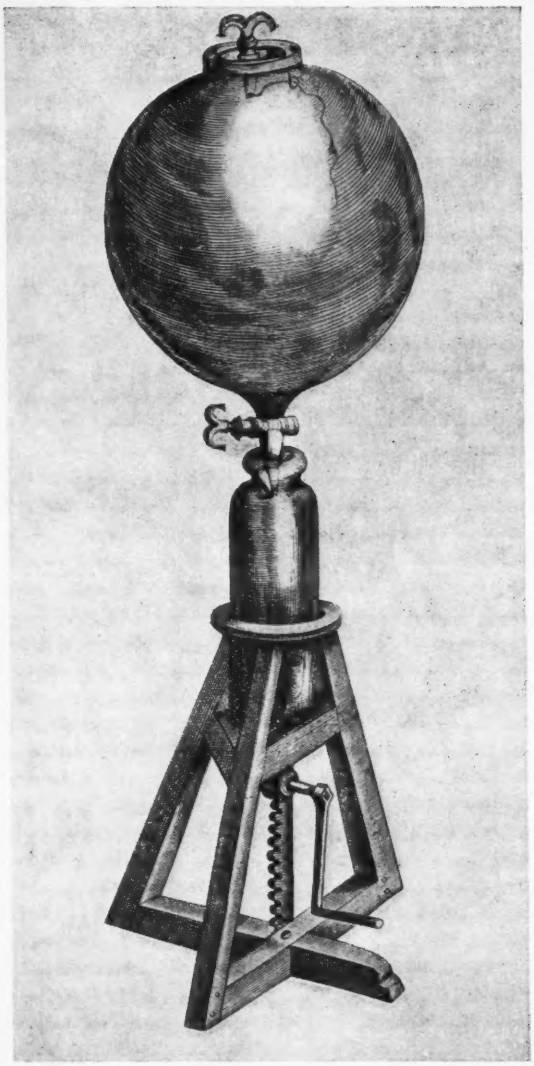


FIGURE 4 – *La pompe de Boyle, reproduite d'après les* New Experiments (1660).

proportionnelle au poids qu'il soutient, il devrait y avoir 36 cm de mercure et 64 cm d'air dans le tube, ce que l'expérience vérifie. En diminuant de moitié la hauteur de la colonne de mercure, l'air s'est dilaté du double de la valeur précédente.

« Je fis une autre expérience », écrit Mariotte « où il y avait 60 cm d'air au-dessus du mercure, lequel tomba à 17,5 cm conformément à l'hypothèse; en effet, 17,5 cm de mercure équilibrent le quart du poids de l'atmosphère, les trois-quarts restants sont en équilibre avec l'élasticité de l'air emprisonné, soit 80 cm, et 80 est à 60 comme le poids total de l'atmosphère est à ses trois-quarts ». Mariotte ajoute qu'il a exécuté et réussi d'autres expériences. On remarquera que les deux premières s'occupent de l'expansion de l'air. « On peut procéder à des expériences plus précises », dit-il, « dans un tube coudé dont la branche courte et fermée à son extrémité contient un peu d'air sur du mercure, qui est au même niveau dans la branche ouverte à l'air libre ». Il décrit ensuite quatre expériences sur la compression, semblables à celle de Boyle. Dans la première il comprima de l'air de 30 à 20 cm en versant du mercure dans la branche ouverte jusqu'à ce que son niveau fût à 35 cm au-dessus de celui de la branche fermée; le poids total de mercure était alors de 70 + 35, ou 105 cm, et 105 est à 70 comme 30 est à 20. Au cours de trois autres expériences il détermina la hauteur du mercure lorsque la colonne d'air est réduite à la moitié, au tiers et au quart de sa longueur initiale. Les mesures obtenues concordaient avec celles qu'il avait prédites, notamment, 70, 140 et 210 cm, en plus de la colonne normale de 70 cm de mercure correspondant au poids de l'atmosphère. Mariotte cite donc six expériences en tout, deux pour la raréfaction, quatre pour la compression, toutes se rapportant à des cas simples.

Il est donc hors de doute que Boyle, le premier, a formulé cette loi qui devrait, pour bien faire, ne porter que son nom, et qu'il a publié en 1662 une œuvre comportant toutes les données expérimentales pour prouver que « les pressions et les expansions sont inversement proportionnelles ».

Comme nous l'avons dit, on croit généralement que la dissertation de Mariotte date de 1676. Cependant, la *Bibliothèque Nationale* ne possède aucun exemplaire antérieur à 1679, et c'est la deuxième dissertation des *Essays de Phisique*. L'*Histoire* de l'Académie ne la mentionne pas avant 1679. Le *Journal des Sçavans* n'y fait allusion qu'en 1679 lorsque la dissertation fut analysée dans son numéro du 20 novembre; elle est comprise dans la liste des livres publiés en 1679, donnée à la fin du volume du *Journal* pour cette année-là. Devant de tels faits, on ne peut se risquer aujourd'hui à dater la dissertation d'avant 1679. La date de 1676 s'est peut-être introduite à la suite d'une erreur typographique: il y en a une, en effet, dans une réimpression faite à Amsterdam du *Journal des Sçavans* de 1679, où la liste des livres publiés en 1679 comprend la dissertation en question, mais l'analyse lui attribue la date de 1676.

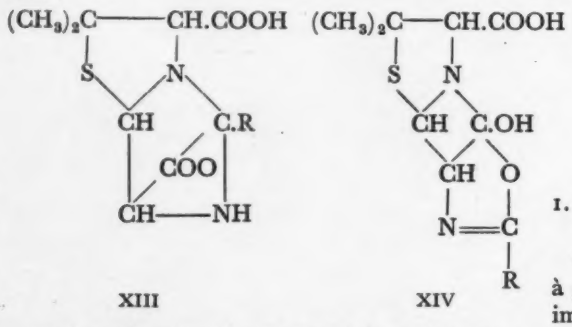
Propriétés chimiques et structure des pénicillines

E. CHAIN

Dans la dernière partie de cet article dont le début a paru dans le numéro 27, le docteur Chain décrit les recherches qui ont finalement permis d'élucider la question de la structure de la molécule de pénicilline. Assez rapidement on fut amené à choisir entre la structure d'une β-lactame ou celle d'une thiazolidine-oxazolone et l'on put finalement démontrer que la première était exacte. Il passe également en revue les tentatives de synthèse partielle ou totale de la pénicilline.

(Fin)

Mentionnons encore que, en dehors des structures β-lactamique et thiazolidine-oxazolonique, deux autres formules pour la pénicilline furent sérieusement considérées. L'une était la structure tricyclique XIII et l'autre la structure azlactol XIV:



XIII XIV

La formule tricyclique suggérée par Rohrmann et le groupe Eli Lilly (février 1944) et, indépendamment, par F. A. Robinson du Groupe Glaxo (mars 1944) contenait le squelette de l'acide pénillique déjà formé et permettait d'expliquer la formation facile des acides pénilliques en solution acide. Elle n'expliquait pas de façon plausible l'absence d'un groupe basique dans la molécule de pénicilline et la formation sous l'action d'alcools primaires et d'amines d'α-esters et d'amides de pénicilloates. Dans ces conditions on devait s'attendre à la formation d'esters d'acides pénilliques. Elle fut rejetée lorsqu'on s'aperçut qu'elle était incompatible avec les résultats de mesures cristallographiques aux rayons X. La formule azlactol suggérée par Stodola (septembre 1944), était un compromis entre les structures β-lactamique et thiazolidine-oxazolonique. Cette formule ne permettait pas non plus d'expliquer l'absence d'un groupe basique dans la molécule de pénicilline; de plus les alcools primaires réagissant avec le groupe carbinol-amine de la structure azlactol auraient dû donner des alcoyléthers stables.

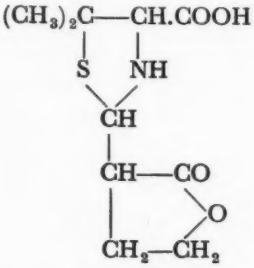
Les mesures du spectre infra-rouge des pénicillines étaient incompatibles avec la structure tricyclique et la structure azlactol.

CHOIX ENTRE LES STRUCTURES β-LACTAMIQUE ET THIAZOLIDINE-OXAZOLONIQUE

I. DONNÉES FOURNIES PAR L'ÉTUDE DES COMPOSÉS TYPES

On fit la synthèse de nombreuses thiazolidines à groupe imino libre ainsi que d'autres à groupe imino acylé. Toutes les thiazolidines à groupe imino libre avaient des propriétés basiques très marquées, réagissaient instantanément avec l'iode, étaient oxydées par le permanganate en donnant des acides sulfoniques et rendaient inactifs les catalyseurs d'hydrogénation. Les thiazolidines à groupe imino acylé n'avaient pas de groupe basique, résistaient à l'iode, formaient des sulfones par oxydation au permanganate et n'inactivaient pas les catalyseurs d'hydrogénation. Les propriétés des pénicillines qui ne présentent pas de groupe basique, ne réagissent pas avec l'iode, donnent des sulfones par oxydation au permanganate de leurs esters méthyliques et sont facilement réduites par catalyse lorsqu'elles ont des chaînes latérales non-saturées, coïncident donc avec celles d'une thiazolidine acylée, telle qu'une structure β-lactamique, mais ne sont pas comparables à des thiazolidines à groupe imino libre, comme dans la structure thiazolidine-oxazolonique.

Il fut suggéré au cours des recherches que le groupe carbonyle de l'anneau oxazolonique et le groupe imino dans l'anneau thiazolidinique de la structure thiazolidine-oxazolone, réagissaient de la même façon que >NH et >CO dans un groupe amide. On vit cependant que la basicité du groupe imino dans des composés types de structure XV:



XV

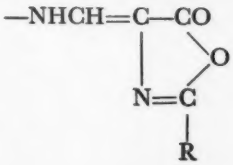
n'était pas sensiblement plus faible que celle des autres thiazolidines. On constata que les oxazolones du type structural thiazolidine-oxazolone étaient beaucoup moins stables dans l'eau que les pénicillines. Toutes les oxazolones, même les plus stables, réagissent avec l'ammoniaque pour donner les amides des amino-acides acylés correspondants; on constata que les sels de sodium des pénicillines étaient stables dans l'ammoniaque. Ces résultats n'étaient donc pas en accord avec la présence d'un anneau oxazolonique dans la molécule de pénicilline. La synthèse d'un certain nombre de β-lactames fut effectuée et parmi elles quelques-unes comportant le système d'anneau fusionné thiazolidine-β-lactame de la structure β-lactamique. Les β-lactames ne contenaient pas de groupe basique et, à ce point de vue, ressemblaient aux pénicillines. Elles en différaient par leur plus grande stabilité vis-à-vis des acides, des alcalis, des alcools et des amines. Les résultats les plus intéressants qui ressortirent de l'étude des β-lactames furent les spectres infra-rouges du type à noyaux thiazolidine-β-lactame fusionnés. Ils présentent tous des bandes au voisinage de 5,62μ, comme ceux des pénicillines. Pour les β-lactames simples, cette bande qui est repoussée vers 5,7μ, pouvait être attribuée au groupe carbonyle de l'anneau β-lactamique et prouvait fortement en faveur de la présence d'un tel anneau dans la molécule de pénicilline.

En résumé, les recherches sur les composés types fournirent des preuves très nettes à l'encontre de la structure thiazolidine-oxazolonique mais, sauf les très importantes données aux rayons infra-rouges, pas d'évidence positive en faveur de la structure β-lactamique. Toutefois les résultats des recherches sur les thiazolidines et les oxazolones étaient tous compatibles avec la structure β-lactamique.

2. DONNÉES FOURNIES PAR LES RECHERCHES SUR LA DÉGRADATION

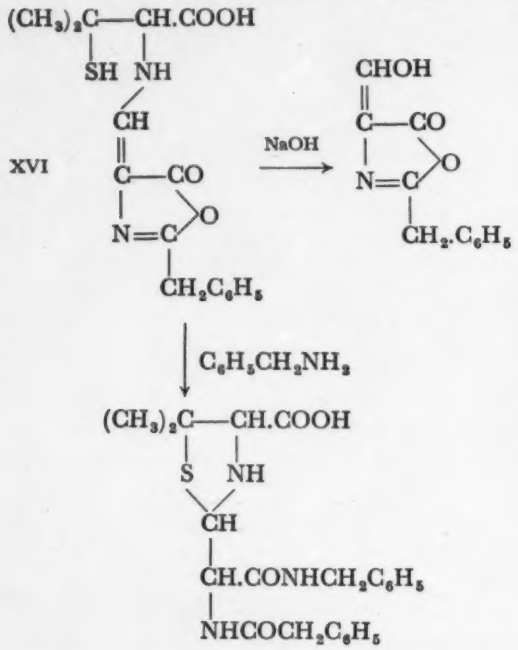
(*a*) *Les acides pénicilléniques*

Les thiazolidines sont aisément scindées par le chlorure mercurique en leurs composants thiol-aminé et carbonylé. Le composant carbonylique de la molécule de pénicilline telle qu'elle est représentée par la structure thiazolidine-oxazolonique est une 4-hydroxy-méthylène-oxazolone substituée en position 2. Dès que la structure thiazolidine-oxazolone avait été suggérée on fit des tentatives d'isolement de la 2-benzyl-4-hydroxyméthylène-oxazolone par décomposition de la benzylpénicilline par le chlorure mercurique, mais sans y parvenir. La pénicilline est beaucoup plus stable vis-à-vis du chlorure mercurique que les thiazolidines ordinaires à groupe imino non-acylé, ce qui constituait un facteur supplémentaire contre la structure thiazolidine-oxazolonique. Par action prolongée du chlorure mercurique, on arriva à décomposer lentement la benzylpénicilline en pénicillamine, benzylpénilloaldéhyde et acide carbonique. Toutefois, les chercheurs du groupe Merck trouvèrent que lorsqu'on traite l'ester méthylique de la benzylpénicilline par le chlorure mercurique, en solution éthérée, on obtient un produit présentant une forte bande d'absorption à environ 3.200 Å. Il fut démontré que cette bande était caractéristique des amino-méthylène-oxazolones du type préparé synthétiquement par condensation des hydroxy-méthylène-oxazolones et des amines:



Le composé obtenu par l'action du chlorure mercurique sur l'ester méthylique de la benzylpénicilline fut nommé acide pénicillénique. Si on l'hydrolyse par la soude, on peut isoler sous forme cristallisée le sel de sodium de la 2-benzyl-4-hydroxyméthylène-oxazolone. Il réagit avec la benzylamine pour donner la benzylamide de l'acide benzylpénicilloïque. En se basant sur ces

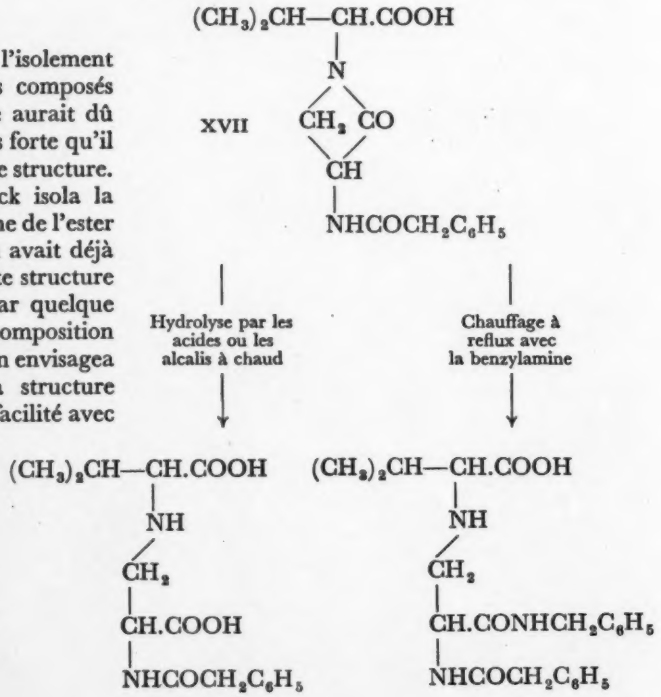
réactions, représentées dans le schéma ci-dessous, on assigna à l'acide benzylpénicillénique la structure XVI. On l'obtiendrait facilement synthétiquement par condensation de la pénicillamine et de la 2-benzyl-4-hydroxy-méthylène-oxazolone:



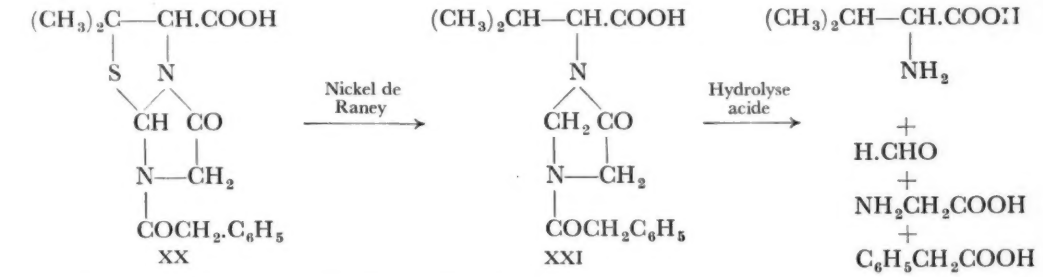
En l'absence de toute autre évidence, l'isolement sous la forme cristallisée de l'un des composés de structure thiazolidine-oxazolonique aurait dû être considéré comme la preuve la plus forte qu'il soit possible d'obtenir en faveur de cette structure. Mais à l'époque où le Groupe Merck isola la 2-benzyl-4-hydroxyméthylène-oxazolone de l'ester méthylique de la benzylpénicilline, on avait déjà rassemblé tant d'arguments contre cette structure qu'il fallait expliquer sa formation par quelque chose de moins simpliste que la décomposition pure de cette structure, en particulier on envisagea une transposition moléculaire de la structure β-lactamique. On avait déjà établi la facilité avec laquelle la pénicilline pouvait subir des regroupements dans sa molécule par la formation en solution d'acides pénilliques.

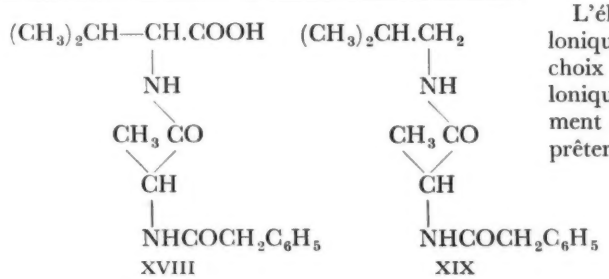
(*b*) *Desthiopénicilline*

Les arguments en faveur de la structure thiazolidine-oxazolonique, résultant de l'isolement de la 2-benzyl-4-hydroxyméthylène-oxazolone furent neutralisés par l'obtention de nouveaux produits de dégradation par désulfurisation de la benzylpénicilline par le nickel de Raney. Ces importantes recherches furent effectuées par les membres du groupe Merck (décembre 1944 à avril 1945). On isola trois produits. L'un avait la composition $C_{16}H_{20}O_4N_2$ et fut appelé desthiobenzylpénicilline. C'est un acide monobasique ne possédant pas de groupe basique et résistant au chauffage à reflux dans l'alcool méthylique et au traitement par les acides ou les alcalis à la température ordinaire. On peut l'hydrolyser par chauffage à 60–75° C pendant 15 minutes avec de l'acide chlorhydrique alcoolique normal ou avec de la soude 0,1N à 100° C, pendant 15 heures, avec formation d'acide desthiobenzylpénicilloïque, produit que l'on peut également préparer par désulfurisation des benzylpénicilloates par le nickel de Raney. Par chauffage à reflux pendant trois heures dans le dioxane en présence de benzylamine, la desthiobenzylpénicilline est transformée en benzylamide de l'acide desthiobenzylpénicilloïque. En se basant sur ces réactions, la seule formule possible pour la desthiobenzylpénicilline était à structure β-lactamique XVII, l'alternative de la structure oxazolonique étant éliminée à cause de la stabilité du composé:



Ainsi deux réactions de dégradation ménagée de la benzylpénicilline avaient donné des produits contenant des systèmes cycliques présents dans chacune des deux structures en discussion. Tout ce que l'on pouvait en déduire avec certitude était la facilité avec laquelle la molécule de pénicilline pouvait subir une transposition moléculaire grâce à laquelle un anneau oxazolonique pouvait se transformer en anneau β-lactamique ou inversement. Les deux autres produits d'hydrogénolyse de la benzylpénicilline par le nickel de Raney furent identifiés comme étant l'isobutylamide de la N-phénylacétyl-*l* (+)alanine (XIX) et de la N-(N-phénylacétyl-*l*(+)alanyl)*d*(−) valine (XVIII).





La formation de ces produits pourrait s'expliquer très facilement en s'appuyant sur une structure β-lactamique. Il était caractéristique, en particulier, que le produit XVIII semble dériver directement de la benzylpénicilline puisqu'il ne pouvait être obtenu à partir de la desthiobenzylpénicilline en la soumettant à une hydrogénolyse plus poussée.

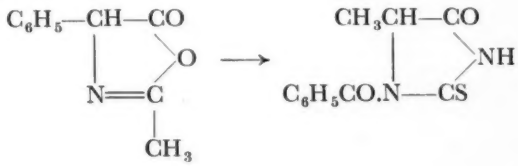
(c) Acide benzylpénillonique

Un nouveau produit d'isomérisation de la benzylpénicilline fut isolé par le groupe Merck (juin-août 1944). Il se formait par chauffage de l'ester méthylique de la benzylpénicilline dans le xylène bouillant, ou dans le toluène en présence d'une trace d'iode. On le désigna sous le nom d'acide benzylpénillonique. Ce composé résiste au chauffage à reflux dans le xylène, en présence de benzylamine, ainsi qu'à l'action des acides et des alcalis à froid. Par traitement au nickel de Raney, il se transforme en acide desthiobenzylpénillonique qui, soumis à l'hydrolyse à l'aide d'acide chlorhydrique à 20% et à 100° C, donne de l'acide phénylacétique, de la glycine et de la valine. Chauffé à 120° C avec de l'acide chlorhydrique à 20%, il donne une molécule de formaldéhyde. En se basant sur ces réactions, qui figurent dans le schéma suivant, on assigna à l'acide desthiobenzylpénillonique la structure XXI et, en conséquence, la structure XX à l'acide benzylpénillonique:

L'élucidation de la structure de l'acide pénillonique n'apporta aucun facteur permettant un choix net entre les structures thiazolidine-oxazolonique ou β-lactamique. Elle montra simplement que la molécule de pénicilline pouvait se prêter à un autre réarrangement intramoléculaire dont le mécanisme était difficile à expliquer pour l'une ou l'autre structure.

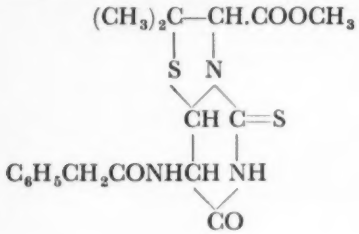
(d) Dérivé sulfocyanique de la benzylpénicilline

On savait que les oxazolones réagissaient avec l'acide sulfocyanique pour donner des 1-acyl-2-thiohydantoïnes. Ainsi, la 2-méthyl-4-phényloxazolone réagit avec le sulfocyanate d'ammonium pour former la 1-benzoyl-2-thio-5-méthylhydantoïne.

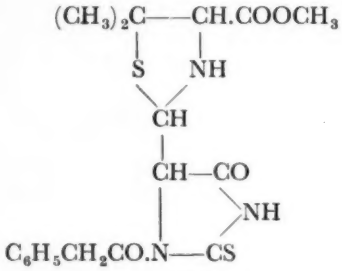


En conséquence on fit une étude approfondie de l'action de l'acide sulfocyanique sur la benzylpénicilline (Groupe Cornell et Groupe Squibb —

décembre 1944 à septembre 1945). En faisant réagir l'ester méthylique de la benzylpénicilline avec le sulfocyanate d'ammonium on obtint un sulfocyanate cristallisé. L'étude de la structure de ce composé montra cependant que sa structure était celle de la dihydrothiouracil XXII et non pas celle de la thiohydantoïne XXIII:



XXII



XXIII

On le prépara synthétiquement par condensation du β-méthyl-*d*-benzylpénicilloate et du sulfocyanate de potassium, en présence d'anhydride acétique contenant une trace d'acide sulfurique. La formation du sulfocyanate de benzylpénicilline peut aisément s'expliquer d'après la structure β-lactamique, tandis qu'elle est difficile à comprendre sur la structure thiazolidine-oxazolonique.

On peut dire en résumé que les résultats fournis pas les recherches sur la dégradation, étaient ambigus quant à la formation d'acide pénicillénique contenant un noyau oxazolonique ainsi que pour la formation de desthiopénicilline contenant un noyau β-lactamique; la formation des autres produits d'hydrogénolyse: l'*iso*butylamide de la N-phénylacétylalanine et la N(N-phénylacétyl-*l*(+)-alanyl-*d*(−)valine, ainsi que la formation du sulfocyanate, s'accordaient mieux avec une structure β-lactamique qu'avec la thiazolidine-oxazolonique.

MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES AUX RAYONS X

On parvint à la décision finale entre les deux structures en faveur de la structure β-lactamique à l'aide de recherches cristallographiques aux rayons X. On effectua par l'analyse de Fourier des mesures de densité de diffraction électronique en trois dimensions sur des cristaux uniques des sels de sodium et de potassium de la benzylpénicilline, et les distances interatomiques entre tous les atomes de la molécule furent déterminées avec une précision de 0,15 Å. Elles fournirent des preuves indiscutables de l'existence d'un noyau β-lactamique dans la molécule de pénicilline et permirent de rejeter définitivement la structure thiazolidine-oxazolonique. La figure 1 représente un modèle de la molécule de benzylpénicilline d'après les mesures cristallographiques aux rayons X. La molécule a une forme semi-circulaire; le groupe carboxylique et l'anneau β-lactamique sont situés sur des côtés opposés du noyau thiazolidinique tandis que la

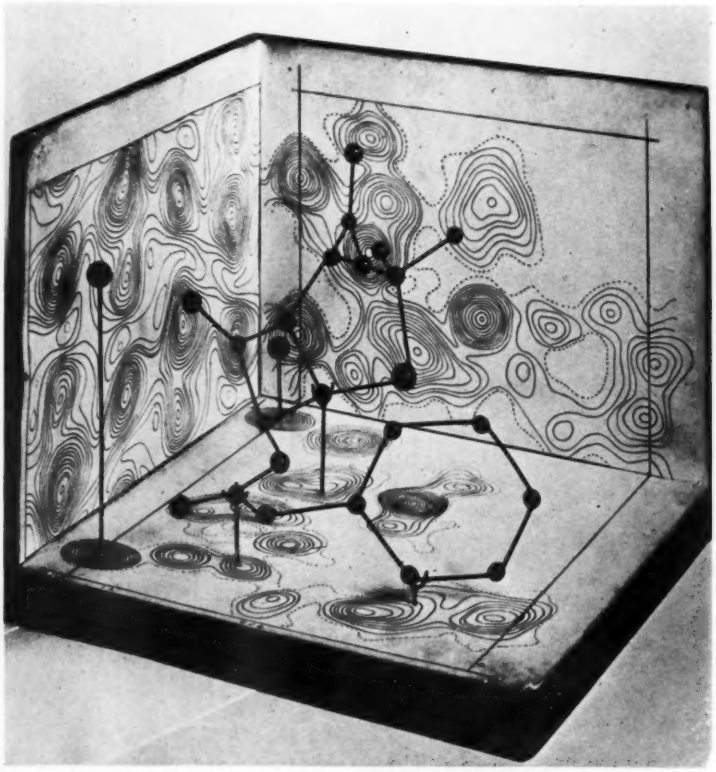


FIGURE 1 – *Modèle de la molécule de benzylpénicilline.*

chaîne latérale amidée et l'anneau thiazolidinique se trouvent du même côté de l'anneau β-lactamique. Les atomes α-carbonés de la partie pénicillamine et de la partie acide pénaldique ont des configurations différentes, ce qui est en accord avec le fait que, par dégradation chimique, il a été prouvé que la pénicilline appartenait aux séries *d* et l'acide pénaldique aux séries *l*.

Ainsi, les méthodes de cristallographie aux rayons X ont été précieuses non seulement pour l'étude de la structure des produits de décomposition des pénicillines, mais elles ont encore joué un rôle important dans l'élucidation définitive de la structure de la molécule de pénicilline elle-même.

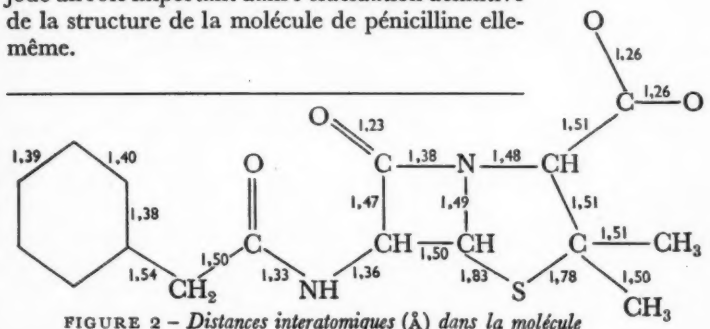


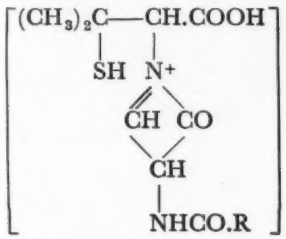
FIGURE 2 – *Distances interatomiques* (Å) *dans la molécule de benzylpénicilline.*

EXPLICATION DE L'INSTABILITÉ DE LA MOLÉCULE DE PÉNICILLINE BASÉE SUR LA STRUCTURE β-LACTAMIQUE

La structure β-lactamique ayant été établie indiscutablement, il s'agit d'expliquer la réactivité de la molécule de pénicilline sur cette base. L'une des difficultés provenait du fait que toutes les β-lactames étudiées jusqu'ici, y compris la desthiopénicilline et des corps-types contenant le même système thiazolidine-β-lactame fusionné que la pénicilline, étaient beaucoup plus stables vis-à-vis des acides et des alcalis que celle-ci. Toutefois on rencontre dans la molécule de pénicilline des caractères structuraux qui ne se trouvent ni dans les composés-types obtenus jusqu'alors par synthèse, ni dans la desthiopénicilline, ce qui fait que les comparaisons n'ont qu'une valeur limitée.

On peut expliquer la réactivité de la molécule de pénicilline en supposant que c'est le noyau thiazolidinique, et non le noyau β-lactamique, qui est attaqué et ouvert le premier sous l'action des divers réactifs. Ceci est dû à la tendance du soufre électronégatif d'émettre des électrons vers les récepteurs cationiques. C'est presque certainement le cas de l'alcoolyse catalysée par des métaux des pénicillines, avec formation de pénicilloates; on peut expliquer de même la formation des pénicilloates par action des alcalis ou des amines primaires.

Le composé intermédiaire instable formé, probablement de structure:



a une tendance à se transposer en oxazolone. Ceci est mis en évidence par la formation facile d'acide benzylpénicillénique à partir de l'ester méthylique de la benzylpénicilline traité par le chlorure mercurique en solution éthérée. C'est la chaîne latérale amidique qui provoque la tendance et rend possible la transposition en oxazolone de la molécule de pénicilline. Les réactions suivantes des oxazolones intermédiaires avec les alcalis, les alcools ou les amines, conduisant à l'ouverture de l'anneau oxazolonique et à la formation de pénicilloates, prennent place ensuite naturellement.

C'est donc la tendance de la molécule de pénicilline à se transposer en une oxazolone active après la première rupture de l'anneau thiazolidinique qui lui confère son haut degré de réactivité et l'on voit clairement pourquoi les β-lactames types, qui ne présentent pas cette tendance, sont beaucoup plus stables. Toutes les β-lactames types disponibles à l'heure actuelle et la desthiopénicilline, sont dépourvues de la combinaison d'une chaîne latérale amidée et d'un système fusionné d'anneaux thiazolidinique-β-lactamiques et c'est justement de cette combinaison de facteurs que dépend la tendance de la molécule de pénicilline à se transposer en oxazolone.

Une autre difficulté relative à la structure β-lactamique était constituée par la transposition en acide pénillique qui se produit en solution acide. Cette difficulté s'élimine également si l'on admet la formation intermédiaire d'une oxazolone. Comme l'a montré Sir Robert Robinson tout

au début, la formation d'acide pénillique à partir de pénicilline, basée sur une structure thiazolidine-oxazolonique est comparable à celle d'une amidine à partir d'un imino-éther, et il avait suggéré un mécanisme électronique de la transposition. Il a été démontré maintenant que l'on pouvait transformer l'acide benzylpénicillénique cristallisé en acide benzylpénillique avec un bon rendement; il a donc été prouvé expérimentalement que le type de transposition exposé ci-dessus, prenait effectivement place.

ESSAIS DE SYNTHÈSE DE LA MOLÉCULE DE PÉNICILLINE

De nombreux essais ont été faits pour préparer synthétiquement la molécule de pénicilline. Ceux-ci étaient particulièrement dirigés vers la structure thiazolidine-oxazolonique. On fit de nombreux essais de fermeture de la chaîne des pénicilloates, mais sans succès; on n'obtint dans aucun cas des matières possédant une activité anti-bactérienne du genre de celle des pénicillines. Une autre méthode évidente de synthèse de la structure thiazolidine-oxazolonique consistait à condenser une pénicillamine et des 4-hydroxyméthylène-oxazolones-2-substituées. Vers les débuts des travaux on obtint par cette méthode des traces d'une matière biologiquement active. Il fut démontré plus tard que la matière anti-bactérienne obtenue par condensation de *d*-pénicillamine et de 2-benzyl-4-méthoxyméthylène-oxazolone dans la pyridine, à 75° C, se comportait, biologiquement et chimiquement, comme la benzylpénicilline. Finalement une faible quantité de sel de triéthylamine fut isolée du mélange réactionnel à l'état cristallisé et on trouva le sel identique à tous points de vue au composé naturel. Il n'a pas été possible d'augmenter le rendement en matières actives. Les méthodes destinées à la préparation particulière de la structure β-lactamique n'ont, jusqu'à présent, fourni aucune matière biologiquement active du genre de la pénicilline.

On se trouve ainsi en face d'une situation paradoxale: la seule méthode de préparation qui ait donné des traces de pénicilline synthétique a été établie sur la base d'une formule structurale de la molécule de pénicilline qui a, depuis lors, été reconnue comme inexacte.

PÉNICILLINES SEMI-ARTIFICIELLES

La seule pénicilline naturelle qui puisse être modifiée chimiquement par l'introduction de divers groupes dans sa chaîne latérale est la *p*-hydroxy-benzylpénicilline. On peut diazoter la *p*-hydroxybenzylpénicilline en solution aqueuse, dans des conditions telles que son activité biologique soit préservée, et l'on a préparé de nombreuses « azopénicillines » par copulation avec divers sels de diazonium. Cette méthode permet d'introduire une grande variété de groupes dans la molécule de pénicilline. Les azopénicillines sont actives contre les mêmes bactéries que les pénicillines naturelles et leurs activités anti-bactériennes respectives sont du même ordre, bien qu'il y ait de petites différences quantitatives. On accroît la production de benzylpénicilline par addition d'acide phénylacétique ou de phénylacétamide au milieu de culture et il a été démontré que des dérivés de l'acide phénylacétique substitués dans le noyau pouvaient également être incorporés par la moisissure dans la molécule de pénicilline.

BIBLIOGRAPHIE

[1] FLEMING, A. « On the Antibacterial Action of Cultures of a *Penicillium*, with Special Reference to their Use in the Isolation of *B. influenzae* », *Brit. J. Exp. Path.*, **10**, 226, 1929.

[2] CLUTTERBUCK, P. W., LOVELL, R., et RAISTRICK, H. « Studies on the Biochemistry of Micro-organisms. XXVI: The Formation from Glucose by Members of the *Penicillium chrysogenum* Series of a Pigment, an Alkali-soluble Protein and Penicillin—the Antibacterial Substance of Fleming », *Biochem. J.*, **26**, 1907, 1932.

[3] CHAIN, E., FLOREY, H. W., GARDNER, A. D., HEATLEY, N. G., JENNINGS, M. A., ORR-EWING, J., et SANDERS, A. G. « Penicillin as a Chemotherapeutic Agent », *Lancet*, **ii**, 177, 1940.

[4] ABRAHAM, E. P., CHAIN, E., FLETCHER, C. M., FLOREY, H. W., GARDNER, A. D., HEATLEY, N. G., et JENNINGS, M. A. « Further Observations on Penicillin », *Lancet*, **ii**, 177, 1941.

[5] ABRAHAM, E. P., BAKER, W., CHAIN, E., et ROBINSON, R. « Penicillamine, a Characteristic Degradation Product of Penicillin », *Nature*, **151**, 107, 1943.

[6] CHAIN, E., et FLOREY, H. W. « Penicillin », *Endeavour*, **3**, 3, 1944; « The Discovery of the Chemotherapeutic Properties of Penicillin », *British Medical Bulletin*, **2**, 5, 1944.

[7] CHAIN, E. « The Chemistry of the Penicillins », *Ann. Rev. Biochem.* (sous presse).

[8] CHAIN, E., et PHILPOT, F. J. « The Catalytic Effect of Metal Ions on the Alcoholysis of the Penicillins », *Arch. Biochem.* (sous presse).

Les protubérances solaires

DAVID S. EVANS

Les protubérances solaires posent aux astronomes et aux astrophysiciens nombre de problèmes difficiles. Ces dernières années, on a mis au point de nouvelles méthodes d'observation des protubérances, en particulier le procédé ingénieux du professeur Lyot pour produire une éclipse de soleil artificielle. M Evans décrit les travaux modernes sur la question et suggère lui-même une explication possible de la façon dont ces protubérances se soutiennent.

Lors d'une éclipse totale de soleil, on peut voir la corona, d'un blanc de perle et d'une brillance totale voisine de celle de la pleine lune, qui s'étend autour du soleil sur une épaisseur d'environ 1½ million de kilomètres, avec une distribution radiale à peu près uniforme. C'est alors aussi qu'on peut voir des protubérances solaires — des structures comme des flammes lumineuses et rouges, issues du disque caché du soleil, et qui s'élèvent de peut-être 150.000 km ou plus. En plus, l'emploi d'instruments révèle l'existence d'une couche solaire de surface, la chromosphère, épaisse de quelques milliers de kilomètres, dont le rayonnement lumineux n'est pas, comme celui du disque, d'origine thermique, mais contient les raies spectrales d'émission des éléments.

C'est l'élimination, par l'interposition de la lune, de la trop puissante lumière du disque, qui permet de voir ces dépendances. Mais, comme cela arrive très rarement, on a mis au point des méthodes pour l'observation continue à tout moment. La première en date est celle du spectrohéliographe, dont le principe dérive de celui du spectroscope. On obtient un spectre d'une portion de la surface solaire en projetant sur une fente l'image du soleil donnée par un télescope. Par une seconde fente, on isole une raie dans le spectre, si bien que cette seconde fente transmet une image monochromatique d'une portion de la surface solaire. En balayant la première fente par l'image solaire et en se maintenant sur une longueur d'onde déterminée au moyen de la seconde, on peut construire par bandes juxtaposées, une image monochromatique du soleil. Le principe a été développé sous cette forme par l'astronome américain Hale et, indépendamment, avec des différences de détails, par l'astronome français Deslandres, dans la construction d'un instrument appelé enregistreur des vitesses. Tous deux réalisèrent ceci en 1890. En choisissant la longueur d'onde d'une raie fortement absorbée par le disque solaire, on réduit beaucoup la brillance de son image. Si c'est aussi une des raies émises par les protubérances avec intensité (par exemple, une des raies de Balmer de l'hydrogène), la brillance d'une protubérance par rapport au disque se trouvera grandement accrue et elle apparaîtra sur le spectrohéliogramme. On doit un nouveau développement de la méthode à McMath et ses collaborateurs [1] qui ont construit le spectrohéliocinématographe. Le balayage d'une portion du disque solaire y est produit très rapidement et enregistré sur un film. Par projection du film, on voit les mouvements et les changements de forme des protubérances de la façon la plus frappante.

Lyot a mis au point une méthode différente d'observation en réalisant une éclipse solaire artificielle [2]. Il fallut, pour réussir, surmonter d'énormes difficultés techniques, mais le principe en est très simple: on forme une image du soleil et du ciel environnant, et on bloque l'image du soleil par un disque. Des lentilles additionnelles éliminent la lumière diffractée par la périphérie de la première lentille et on peut voir dans l'image finale, les protubérances qui s'échappent des bords du disque qui couvre le soleil. Il a fallu travailler plusieurs années pour y arriver, avec un équipement de tout premier ordre. Mais déjà plusieurs années avant 1939, Lyot avait pu cinématographier des mouvements de protubérances à l'observatoire du Pic du Midi dans les Pyrénées à une altitude de près de 3.500 mètres. On a pu, dans une nouvelle station du Harvard Observatory à Climax, Colorado, reproduire l'équipement de Lyot.

Lyot, lui-même, a publié récemment une technique d'observation entièrement différente [3], qui permet d'observer non seulement les protubérances et la corona intérieure, comme son premier instrument, mais aussi le disque solaire, la chromosphère, et une étendue bien supérieure

de la corona. Le système est un analogue optique du filtre passebande, et consiste en une série de lames de quartz d'épaisseur 1, 2, 4, 8, etc., unités. Ces lames forment une pile que la lumière traverse de bout en bout. Les axes optiques des lames sont parallèles et situés dans les plans des faces. Avant la première lame, après la dernière et entre chaque lame sont disposés des polariseurs (par exemple des plaques Polaroïd) avec leurs axes à 45° de ceux des quartz. Cette disposition donne un filtre qui transmet une certaine longueur d'onde fondamentale, qui dépend de l'épaisseur de la première lame de quartz, et tous ses multiples entiers. On peut modifier la longueur transmise en changeant de quelques degrés la température du filtre. La largeur de la bande passante à chaque longueur d'onde dépend du nombre de lames de quartz utilisées. Ce dispositif fut modifié dans certains détails, surtout dans l'emploi de polariseurs biréfringeants, qui peuvent transmettre plusieurs images séparées. Il a permis alors à Lyot d'obtenir des films trichromatiques simultanés de la surface solaire, des protubérances, et de la corona, vues dans la lumière de la raie coronale verte de 5.303 Å, de la raie coronale rouge de 6.375 Å et de la raie Hα des protubérances à 6.563 Å.

En un sens, la méthode initiale de Lyot et celle de McMath, étaient complémentaires. La méthode de McMath montre en plus des protubérances, le disque solaire au-dessous. Malheureusement des mouvements radiaux de la matière des protubérances peuvent causer un déplacement par effet Doppler de la longueur d'onde émise, suffisant pour écarter son image de la seconde fente. Une portion de la protubérance qui recule rapidement n'est pas enregistrée et des portions de protubérances s'évanouissent ou apparaissent brusquement par suite de changements de vitesse radiale.

On a récemment installé à l'observatoire McMath-Hulbert, un instrument d'un type nouveau qui permet de déterminer le véritable mouvement à trois dimensions de la matière des protubérances [4]. Sur chaque photographie du film on projette un balayage de la protubérance avec une fente assez large pour transmettre même des raies très déplacées par effet Doppler. Les bandes qui en résultent présentent chacune en leur centre une raie d'émission due à la protubérance, qui est déformée aux endroits où il y a mouvement radial. La mesure de ces distortions permet de déterminer les mouvements radiaux. Pour déterminer à quelles parties de la protubérance se rapportent ces mouvements radiaux, et pour connaître les mouvements transversaux, on projette sur la même photographie un balayage continu, légèrement sous-exposé. La méthode élimine ainsi un des inconvénients du spectrohéliocinématographe original.

Les premières observations de Lyot présentaient un défaut particulier. Il fallait faire le disque obscurcissant légèrement supérieur à l'image du soleil. On ne pouvait observer ni la surface solaire au-dessous des protubérances, ni certains types de protubérances (particulièrement les petites pointes émises par le soleil et presque immédiatement rétractées). Celles-ci se voyaient sur les films de McMath. Par ailleurs, les films de Lyot étaient mieux définis et ne souffraient pas de distortion par effet Doppler.

On aura déjà compris qu'il y a bien des formes différentes de protubérances, mais il y a des généralisations possibles sur tous les types. En particulier, elles sont souvent associées à des taches solaires, ou à des régions perturbées de la surface solaire. Les spectrohéliogrammes des régions à taches solaires présentent souvent des structures filamenteuses courbes, qui, amenées sur la périphérie par la rotation solaire, se révèlent être des protubérances vues par-dessus.

Parmi les plus petites protubérances, il y a le type appelé tornade, qui ressemble à une trombe gazeuse, avec une colonne haute peut-être de 100.000 km, en rotation rapide, mais avec une translation relativement faible. Les plus grandes protubérances peuvent s'élever jusqu'à plusieurs centaines de milliers de kilomètres, quelquefois avec des bases encore plusieurs fois plus grandes. Il y en a divers types. Certaines consistent seulement en tranquilles colonnes gazeuses; d'autres en minces filets, de faible courbure, qui s'échappent à peu près radialement de la surface solaire. Il y a aussi des types explosifs. La vitesse d'éjection de la matière de la surface solaire peut être assez grande pour qu'une certaine masse, rejetée dehors, en reste détachée en permanence.

Il faut pourtant insister sur le curieux fait d'observation que l'immense majorité des mouvements dans les protubérances se fait vers le bas et non vers le haut. L'aspect de flamme est une illusion. Juste avant 1939, on a projeté à Londres les films de McMath et de Lyot, qui ont suscité un immense intérêt. La délicatesse d'aspect (surtout dans les films de Lyot), la complexité des mouvements, les changements infinis de forme et de structure ont transporté d'enthousiasme les spectateurs. L'attention était particulièrement frappée

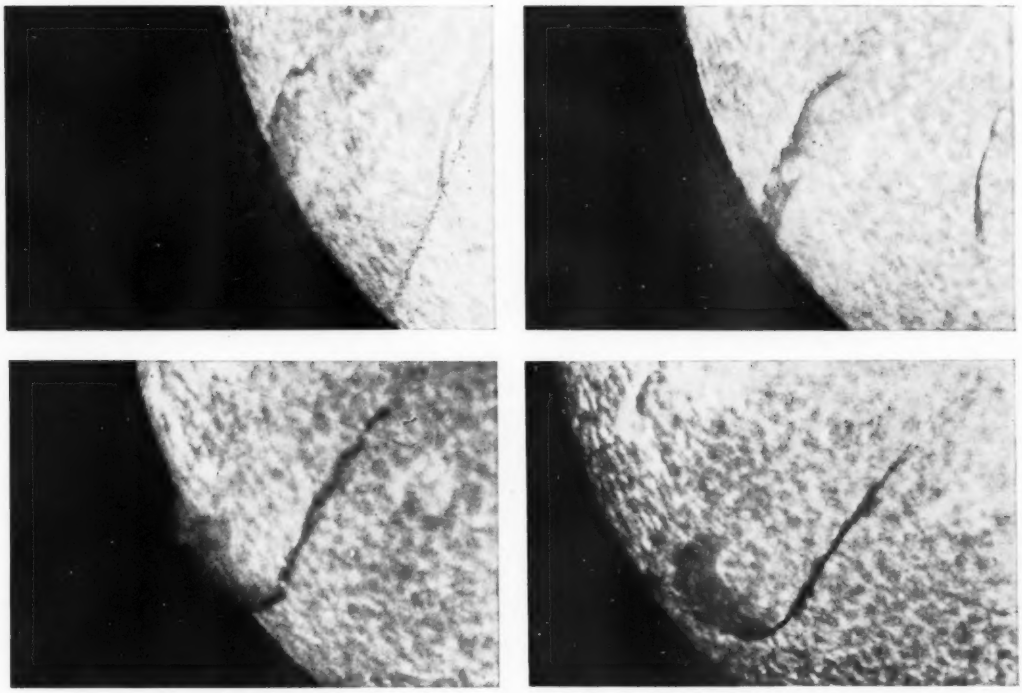


FIGURE 1 – *Protubérance solaire* (K_3). *Observatoire de Meudon, les* 26, 27, 28 *et* 29 *août* 1929.

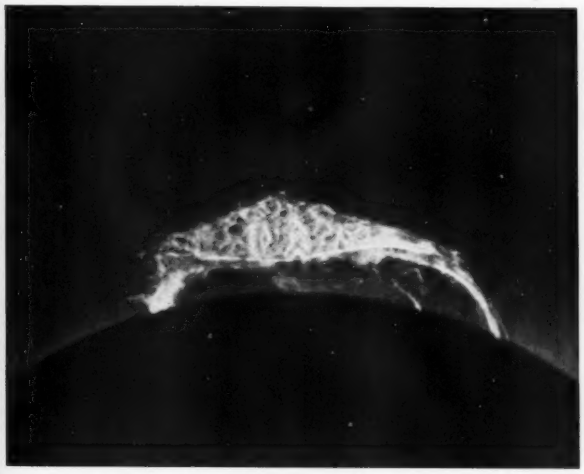


FIGURE 2 – *Grande protubérance. Eclipse totale de soleil, le* 29 *mai* 1919. *Observé à Sobral (Brésil).*

(Reproduit avec la permission du directeur de l'Observatoire de Greenwich.)

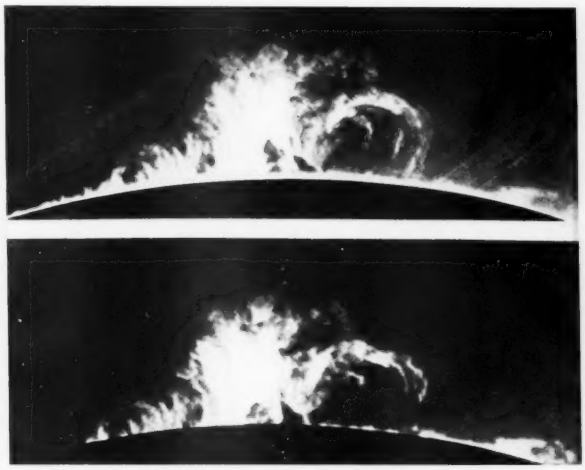
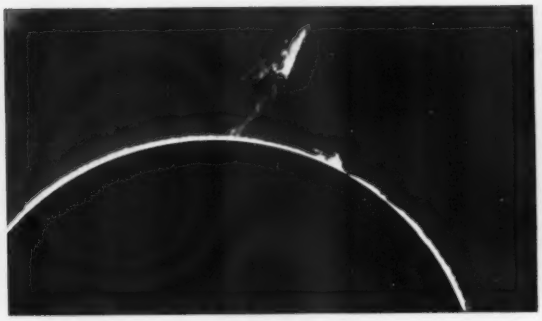
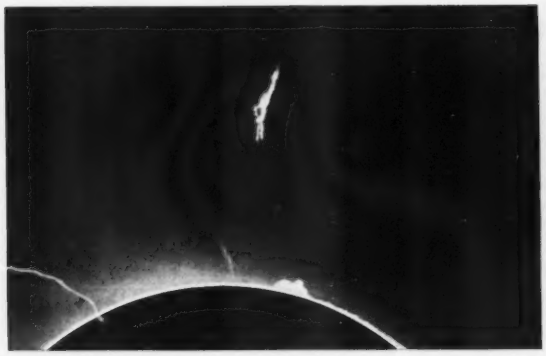


FIGURE 3 – *Protubérances solaires, le* 10 *octobre* 1910. *Observatoire de Yerkes. La photographie supérieure a été prise à* 7h57 *et l'autre à* 8h06 (*Heure moyenne de Greenwich*).

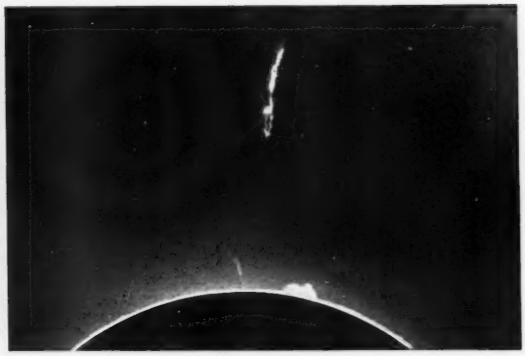


7 h. 52 m.

8 h. 35 m.

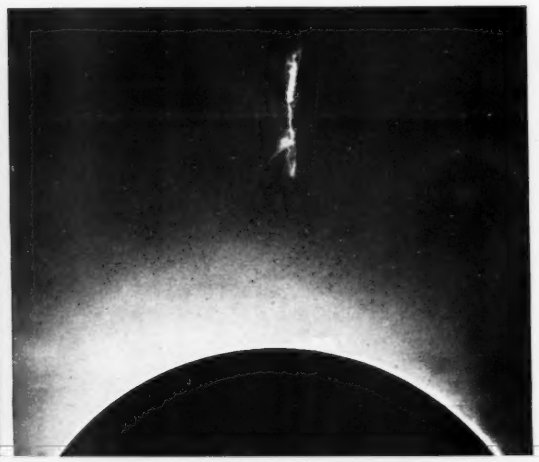


8 h. 45 m.



8 h. 52 m.

8 h. 58 m.



9 h. 3 m.

FIGURE 4 – *Protubérance éruptive (hauteur maxima: 907.200 km). Photographies par Royds. Kodaikánal, le 19 novembre 1928.*

par les jets de flamme très minces qui s'échappaient des protubérances, sur lesquels descendait de la matière soit en mouvement continu soit en nodules qui semblaient se mouvoir comme sur des chemins tracés à l'avance. Cela a soulevé des discussions enflammées: s'agissait-il d'un déplacement réel de matière, comme le suggérait cet aspect de nodules mouvants, ou y avait-il propagation d'un état d'excitation dans une matière stationnaire, comme cela semblait résulter de la fixité des trajets ?

Sur ce point, il y a d'importantes observations de Pettit [5], doyen des observateurs américains de protubérances. En travaillant sur des données de l'Observatoire McMath-Hulbert, ou plus anciennes, il a établi une série de lois sur le mouvement des nodules de protubérances. Il considérait que le mouvement était uniforme dans un intervalle considérable. Tout changement de vitesse était instantané et égal en grandeur à un multiple simple de la vitesse initiale du nodule. Hulme [6] a jeté des doutes sur ces lois « quasi-quantiques ». Il a montré qu'avec un préjugé favorable, on pouvait représenter par une formule de ce type une courbe temps-espace parfaitement régulière mais modifiée par les erreurs d'observation.

Zanstra [7] porta son attention plus particulièrement sur les minces jets de flamme. Il fit un certain nombre d'expériences d'hydrodynamique. Si de l'eau coule dans un récipient peu profond sous une pression de quelques millimètres à travers un trou ménagé dans la base, l'écoulement se produit avec division en filets très étroits. Il a pu montrer que, dans certaines conditions de viscosité, c'est un type caractéristique d'écoulement contre le gradient de pression. Dans son modèle, il rend compte de la luminosité des protubérances par la chute d'un nuage gazeux sur la surface solaire (l'énergie potentielle est alors transformée en énergie d'excitation). Le courant doit alors, selon sa théorie, se diviser en minces filets.

Alfvén [8] a proposé une théorie électromagnétique de certaines formes de protubérances. Mais son explication ne rend pas compte de beaucoup de facteurs et les formes qu'elle prévoit ne sont pas les plus remarquables de celles qu'on observe. Plus tard, Bruce [9] a proposé une théorie assez générale, où il trace une analogie possible entre les formes des protubérances et l'éclair terrestre.

Les formes et les mouvements qu'on observe posent immédiatement un certain nombre de problèmes. Il y a une analogie superficielle avec les flammes ou les nuages terrestres, mais ceux-ci ne sont que des fractions visibles d'une atmosphère plus étendue et invisible. Dans le cas du soleil, avons-nous affaire à des masses lumineuses isolées — et alors, quel est leur support ? — ou s'agit-il d'une atmosphère bien plus étendue dont seule une fraction est lumineuse ? Cela aussi soulève une légion de problèmes nouveaux. Au point de vue des observations, Thackeray [10], et Brück et Moss [11] montrent que l'hydrogène et l'hélium sont intimement mélangés dans les protubérances. Du point de vue théorique, ten Bruggencate [12] a donné des raisons de croire que le support des protubérances ne peut être dû à une pression de radiation sélective, ce qui élimine tous les mécanismes de support évidents.

Evans [13] a suggéré récemment que bien des propriétés s'expliquent, en supposant que les mouvements observés sont ceux d'ions dans un champ magnétique. Il y a certainement des ions dans les protubérances et des champs magnétiques dans les taches solaires qui leur sont associés. Les minces jets de flamme seraient alors les trajets caractéristiques de différents ions, comme ceux qu'on observe dans un spectrographe de masse.

Les forces électromagnétiques ne peuvent changer la vitesse par elles-mêmes, car elles sont toujours normales à la trajectoire, mais en présence de beaucoup d'ions, il s'y ajoute la répulsion électrostatique. L'étude de la dispersion de nuages ioniques sous l'effet de leur répulsion électrostatique interne montre qu'on peut rendre compte du véritable mouvement « à trois dimensions » des nodules de protubérances mesuré par McMath et ses collaborateurs [14]. On y arrive, avec des courbes de vitesse calculées soit dans le cas de la dispersion générale des nuages ioniques, soit pour des ions projetés au travers de ces nuages en dispersion. Il suffit d'une densité de 10^{-11} à 10^{-12} charges élémentaires par centimètre cube pour être en accord avec les observations. Ces études suggèrent un représentation des protubérances comme une série de régions de densité ou d'excitation surélevée, dans un nuage ionique ténu sensiblement plus étendu.

Nous avons vu qu'il faut exclure un mécanisme classique pour le support des protubérances. Il y a quelques années, Dyson et Woolley [15] ont attiré l'attention sur l'importance possible des effets électrostatiques en rapport avec les phénomènes de la chromosphère. Peut-être faut-il chercher dans cette direction un mécanisme de

support. A l'intérieur des étoiles, d'après Pannekoek [16] et Rosseland [17] la matière dissociée est polarisée par suite de la tendance des électrons à se séparer des ions lourds par diffusion par gravité. Mais, théoriquement, ce champ doit s'annuler à la surface solaire, où une couche d'électrons doit rendre le soleil électriquement neutre. Il y a toutefois un effet additionnel, l'échappement préférentiel des électrons, discuté par Milne [18]: le champ devrait alors s'étendre jusqu'en haut du nuage d'électrons échappés, qu'on pourrait peut-être identifier à la corona. Il est pratiquement impossible pour le moment d'en apprécier théoriquement l'intensité. S'il est du même ordre que le champ interne de Pannekoek et Rosseland, il devrait à peu près suffire à équilibrer les forces de gravité pour les ions d'hydrogène; il pourrait peut-être les dépasser. C'est dans les régions d'excitation anormalement haute associées aux taches solaires qu'il y a la production d'ions la plus intense. En supposant que le champ est de l'ordre de grandeur mentionné, on peut calculer le diamètre maximum d'un agrégat sphérique d'ions ayant la densité de charge déduite pour les protubérances. On atteint ce diamètre quand le champ local produit par le nuage équilibre le champ général et évite un échappement ultérieur des ions. On trouve qu'il est de l'ordre de quelques centaines de milliers de kilomètres, c'est-à-dire, en gros, de l'ordre de grandeur des protubérances les plus volumineuses. Il est aussi intéressant de noter que s'il existe un champ de cet ordre de grandeur, il équilibrera complètement la gravité pour les particules hautement ionisées identifiées dans la corona par Edlén [19]. Comme un tel champ décroît avec l'altitude, à mesure qu'on laisse derrière des électrons de la corona, on doit s'attendre à ce que l'altitude atteinte par des ions de masse donnée augmente avec leur charge. Un effet analogue semble ressortir des observations d'éclipses d'Allen [20], mais une analyse détaillée et poussée des observations est essentielle.

Si l'on assimile le champ magnétique agissant à celui d'un dipole, il y a de nombreuses trajectoires possibles, selon la façon dont s'effectue la projection. Dans une famille, correspondant à la projection dans le plan médiateur du dipole, le mouvement s'effectue toujours dans ce plan. Cette famille se divise en deux groupes. L'un consiste en trajectoires qui se déroulent en spirales jusqu'à l'infini, l'autre en petites trajectoires virtuellement fermés. On a pu identifier les formes d'écoulement observées dans certains types de protubérances avec des trajectoires du premier groupe. Dans l'étude détaillée de deux protubérances, on a pu, en ne tenant pas compte des effets possibles de raccourcissement, expliquer toutes les trajectoires observées par un mouvement sous l'influence d'un dipole localisé sur la surface solaire au-dessous de la protubérance. On a pu calculer une valeur minimum pour ce dipole. Bien qu'un peu faible peut-être, elle est de l'ordre de grandeur voulue pour un champ de tache solaire.

Quant au second groupe d'orbites, virtuellement fermées, sa particularité est de pouvoir contenir, dans certains modes de projections, les ions dont les charges dépassent un certain nombre. Les ions moins chargés suivent les trajectoires du premier type et s'échappent à l'infini. Par suite apparaît la possibilité de protubérances très petites, avec une excitation anormalement élevée. On les a identifiées aux protubérances tornades déjà décrites. On suppose alors que le dipole agissant est normal à la surface solaire. Une discussion plus détaillée rend aussi compte du panache incliné de gaz que l'on observe souvent au-dessus de la colonne verticale dans les protubérances tornades. Là encore, on peut calculer le moment du dipole supposé, on trouve des résultats en accord avec les champs de taches solaires observés.

BIBLIOGRAPHIE

[1] McMath et Petrie. *Pub. Obs. Univ. Michigan*, **5**, 103, 1934.
[2] Voir par ex. *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, **99**, 580, 1939.
[3] *Ann. d'Astrophysique*, **7**, 31, 1944.
[4] McMath. *Pub. Obs. Univ. Michigan*, **8**, 141, 1941.
[5] *Astrophys. J.*, **50**, 206, 1919; **76**, 9, 1932; **84**, 319, 1936.
[6] *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, **99**, 634, 1939.
[7] *Ibid.*, **99**, 499, 1939.
[8] *Arkiv f. Math., Ast., och Fys.*, **27A**, 3, 1941.
[9] *The Observatory*, **66**, 262, 1946.
[10] *Ibid.*, **64**, 169, 1941.
[11] *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, **103**, 258, 1943; **105**, 17, 1945; **105**, 282, 1945.
[12] *Veröff. Univ. Sternw. Göttingen*, No. 77, 1944.
[13] *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, **106**, 300, 1947.
[14] McMath, Sawyer et Mohler. *Pub. Obs. Univ. Michigan*, **8**, 123, 1941.
[15] *Eclipses of the Sun and Moon*, p. 101 (O.U.P., 1937).
[16] *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, **1**, 107, 1922.
[17] *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, **84**, 720, 1924; **85**, 541, 1925.
[18] *Trans. Camb. Phil. Soc.*, **22**, 83, 1923.
[19] Voir par ex. *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, 105, 323, 1945.
[20] Allen. *Ibid.*, **106**, 137, 1946.

Greffes animales

G. M. WYBURN et P. BACSICH

Il y a des siècles que l'on utilise les greffes en agriculture, et celles-ci peuvent parfois réussir entre des espèces de genres différents. Chez les animaux, cependant, et en particulier chez les mammifères, une greffe tissulaire d'une partie à une autre partie du corps d'un même animal est souvent difficile. Cette méthode a été de plus en plus utilisée ces dernières années pour remédier aux dégâts dûs aux blessures graves. Son importance pratique a attiré l'attention sur les greffes des tissus animaux et les conditions nécessaires à leur succès.

La greffe des plantes est un procédé bien connu. L'opération consiste à unir un scion (greffon) à la souche d'une autre plante (sujet) jouant le rôle de racine. Le produit composé qui en résulte est une sorte de chimère végétale. C'est principalement, et peut-être uniquement, par la nutrition que le sujet réagit sur le scion et chacun des deux éléments garde son indépendance morphologique et physiologique. Plus la parenté systématique entre scion et sujet est étroite, plus l'union de leurs tissus a de chances de succès. Des greffes entre plantes de genres différents peuvent cependant réussir, par exemple entre le lilas et le troène ou la tomate et la pomme de terre. Quand la parenté est plus éloignée que celle d'un genre à l'autre, il y a incompatibilité protoplasmique et la greffe n'aboutit pas. Mais le degré de différenciation et de spécialisation des tissus des plantes en question, ne semble pas influencer le résultat de ces pratiques horticoles.

Avec les tissus animaux, au contraire, plus l'organisme est complexe, plus improbable est le succès de greffe d'un animal à l'autre. Dans des organismes simples, tels que les Hydres, la greffe peut se pratiquer entre espèces différentes (hétérogreffes) et il en résulte des chimères animales dans lesquelles le greffon et le sujet gardent les caractéristiques de leur propre espèce.

La progression dans l'échelle animale procure des avantages, mais entraîne des inconvénients dont l'un est l'incapacité pour les tissus et les organes de s'adapter à un nouveau milieu et de survivre dans le corps d'un autre individu. L'anatomie complexe des animaux supérieurs est la traduction structurale de la division du travail physiologique. Des groupes de cellules sont affectés à des fonctions différentes et adaptent leur structure à l'accomplissement de la tâche qui leur est dévolue. Cette différenciation, cependant, dénote un manque de plasticité de telle sorte que chez les mammifères, non seulement les hétérogreffes sont impossibles, mais à une ou deux exceptions près, les greffes d'un animal à un autre de la même espèce (homogreffe) ne peuvent survivre. La seule façon d'obtenir chez les mammifères des transplantations de tissus susceptibles de réussir est de pratiquer des autogreffes, c'est-à-dire une greffe d'une partie d'un animal à une autre partie du même animal. Les tissus ne sont plus, maintenant, spécifiques d'une espèce, mais spécifiques de l'individu. Le corollaire de la spécialisation est la spécificité.

La stricte spécificité est la caractéristique de l'animal adulte. Dans l'embryon ou la larve, les tissus demeurent un certain temps non différenciés. Leur sort n'a pas encore été déterminé et ils gardent la possibilité de se spécialiser dans des directions différentes. La plasticité de l'embryon s'étend à la transplantation et on a acquis beaucoup de connaissances relatives au développement des animaux en faisant des expériences de greffes sur des embryons et des larves. Le centre de contrôle de l'embryon est « l'organisateur » qui dirige le cours des évènements et détermine le développement de chaque partie de l'embryon. Si le centre organisateur d'une certaine partie d'un embryon est transplanté dans un autre embryon approximativement du même âge, il n'y a pas coalition ou coopération avec le centre organisateur du sujet. Chacun travaille de son côté et essaie de façonner deux individus avec la substance prévue pour un. On peut former des chimères de larves en greffant ensemble différentes parties de différents embryons, par exemple la moitié antérieure de *Rana palustris* à la moitié postérieure de *Rana virescens* (figure 1). Cet organisme composite se comporte physiologiquement comme un seul individu et se métamorphose en une grenouille adulte, mais les deux composants gardent certains de leurs caractères spécifiques, particulièrement en ce qui concerne la pigmentation.

D'autres expériences de greffes ont montré

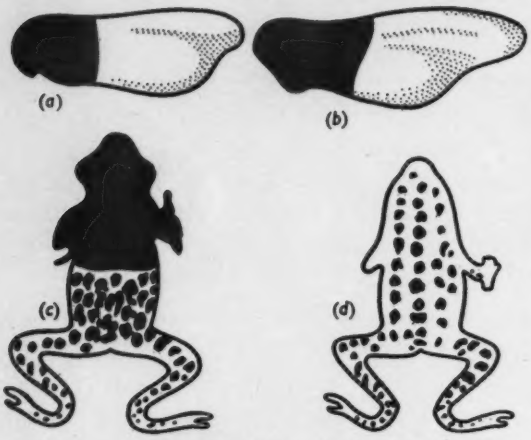


FIGURE 1 – *Embryon de chimère produit par la greffe de la moitié antérieure de* Rana palustris *et la moitié postérieure de* Rana virescens. (*a*) *Peu après l'opération.* (*b*) *Stade plus avancé.* (*c*) *Grenouille adulte avec la pigmentation de* Rana palustris *en avant et de* Rana virescens *à l'arrière.* (*d*) Rana virescens *normale.*
[*D'après Wells* (*Huxley et Wells*, The Science of Life, *Londres, 1929*).]

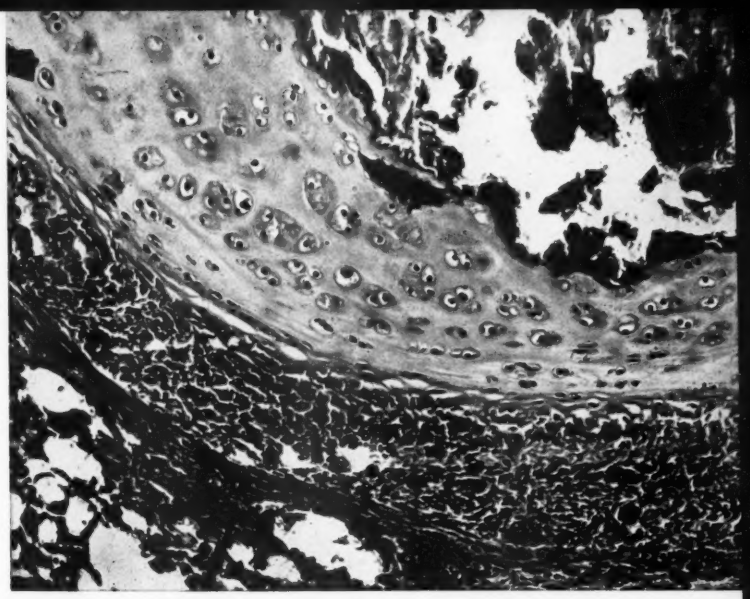
qu'une fois la destinée d'une partie déterminée d'un embryon fixée par le centre organisateur, cette destinée se continuera même après transplantation dans un nouveau milieu. Par exemple, si un membre présomptif, c'est-à-dire la partie d'un embryon qui devra former un membre, est greffé ailleurs, non seulement il garde son identité, mais il se différencie dans la direction prévue et forme un membre. Les forces de développement inhérentes à l'embryon originel, ont marqué le greffon d'une individualité immuable.

La découverte que certains organes tels que la thyroïde, la glande pituitaire ou les glandes sexuelles élaborent des secrétions ou hormones avec des effets à longue portée sur les fonctions et la structure, a conduit à essayer de traiter des états dûs à des déficiences hormonales par des greffes de la glande endocrine appropriée dans l'espoir que celle-ci survivrait et fonctionnerait activement. Evidemment, la première confirmation scientifique du rôle de l'hormone testiculaire sur les signes extérieurs de la « virilité » a été fournie par le résultat des expériences de greffes de Berthold en 1849. Berthold châtra six jeunes coqs, mais chez certains d'entre eux, il replaça le testicule ailleurs. Ceux greffés avec leur propre glande devinrent des coqs typiques avec leur comportement et leurs caractères physiques habituels. Les autres devinrent des chapons typiques — gras, dociles, dépourvus de crête, de barbe, d'éperons et du cocorico caractéristique.

Si une glande endocrine ne secrète pas suffisamment de l'hormone nécessaire, elle ne convient évidemment pas pour pratiquer une autogreffe, et par conséquent on a essayé chez les mammifères de transplanter des glandes d'un individu à l'autre (homogreffe). Quoique de temps à autre on signale que la greffe d'une glande hormonale « a pris », on reconnaît généralement qu'en fin de compte la greffe meurt inévitablement. Du sang peut circuler dans une homogreffe et celle-ci peut fonctionner pour quelques semaines. La longueur de la survie est influencée par les relations de parenté entre le sujet et le donneur. Dans des expériences de transplantation chez des souris de race très voisine, les homogreffes de glande peuvent survivre longtemps, surtout s'il y a chez le sujet déficience de l'hormone secrétée par la greffe ou si cette glande a été antérieurement retirée à l'animal. Les besoins du sujet déterminent dans une certaine limite le sort de la glande greffée. Evidemment quand il s'agit d'êtres humains, même s'il y avait quelque chance de succès, il ne serait pas possible de retirer une glande de nécessité vitale chez un individu pour l'implanter chez un autre. On peut dire d'une façon catégorique que les greffes d'un animal à un autre, pour remplacer des organes d'un fonctionnement déficient constituent un échec en ce qui concerne les mammifères et en particulier l'homme.

Maintenant on n'utilise les greffes que pour la régénération ou le remplacement de tissus défectueux ou absents. Les greffes de peau remplacent la peau disparue dans des blessures telles que les brûlures. Les greffes osseuses sont également courantes, et muni d'un os et de peau, le chirurgien esthétique peut façonner un doigt ou un nez. Les greffes osseuses et cutanées sont des autogreffes prises sur une autre partie du corps du patient. Les vaisseaux sanguins et les nerfs se développent dans la greffe et s'intègrent au système vasculaire et sensoriel de la région. La greffe, cependant, peut garder et parfois manifester son individualité. Naturellement les opérations de greffes pourraient beaucoup se développer si on pouvait utiliser des homogreffes. Récemment, on a étudié la possibilité de développer les homogreffes chez l'homme et les animaux. On a trouvé que beaucoup de greffes « prenaient », se vascularisaient et avaient l'air de faire partie définitivement du nouveau milieu. Après une période d'environ trois semaines, cependant, la greffe se nécrosait et formait croûte. On se demande si l'homogreffe, comme

FIGURE 2 – *Fort grossissement d'une partie d'une homogreffe d'un cartilage de cobaye. La partie cartilagineuse d'une côte d'un animal adulte a été insérée sous la peau du sujet et retirée 21 jours après l'insertion pour examen histologique. Il y avait eu une réaction très modérée du sujet, et la greffe avait gardé ses caractéristiques histologiques normales. La substance de base du cartilage donnait les réactions métachromatiques typiques après application de certains colorants spécifiques. En fait, on peut le comparer favorablement avec un cartilage normal.*



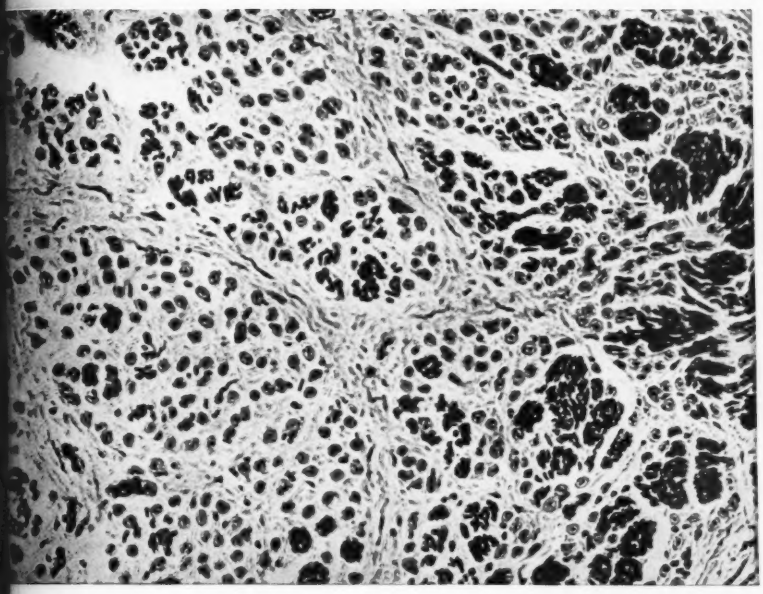


FIGURE 3 – *Coupe à fort grossissement d'une partie d'un faisceau nerveux humain normal d'un nerf périphérique. Des bandes de tissu conjonctif à l'intérieur des faisceux nerveux divisent les fibres nerveuses en sous-groupes de plus en plus petits, et finalement chaque fibre nerveuse individuelle est isolée de ses voisines par une gaîne de tissu conjonctif. Au milieu et à la gauche de la figure, la majorité des fibres nerveuses apparaît comme de petits cercles avec un petit point au centre. Ce sont des fibres à myéline qui ont une gaîne de cellules et une de graisse. Ces fibres transportent les impulsions les plus différenciées et par conséquent sont les mieux isolées. A droite de la figure, la majorité des fibres nerveuses apparaît comme de petits points foncés ou, à cause de leur structure torse, comme de petits spirales. Ce sont des fibres nerveuses sans myéline et qui ont seulement une gaîne cellulaire. Elles transportent des impulsions moins différenciées et en conséquence sont moins bien isolées.*

FIGURE 4 – *Coupe à fort grossissement d'un petit faisceau nerveux provenant d'un nerf humain régénéré par autogreffe. La greffe a été effectuée 2 ans après la blessure et à ce moment il y avait une dégénérescence fibreuse. Néanmoins les fibres nerveuses traversaient toute la longueur de la greffe. On voit sur la figure, en dehors du faisceau nerveux principal où les fibres nerveuses régénérées sont nombreuses, des petits groupes de fibres nerveuses qui s'en écartent.*

Dans la régénération des nerfs, toutes les fibres régénérées sont d'abord des fibres sans myéline. La présence de myéline et la récupération fonctionnelle surviennent plus tard. Comme il n'y avait aucun signe de récupération fonctionnelle près de six mois après l'opération, la greffe a été retirée pour examen histologique. Aucune des fibres nerveuses n'avait de myéline, sans doute à cause de la dégénérescence fibreuse. Ce cas démontre la capacité du tronc central à se régénérer après un long intervalle de temps.

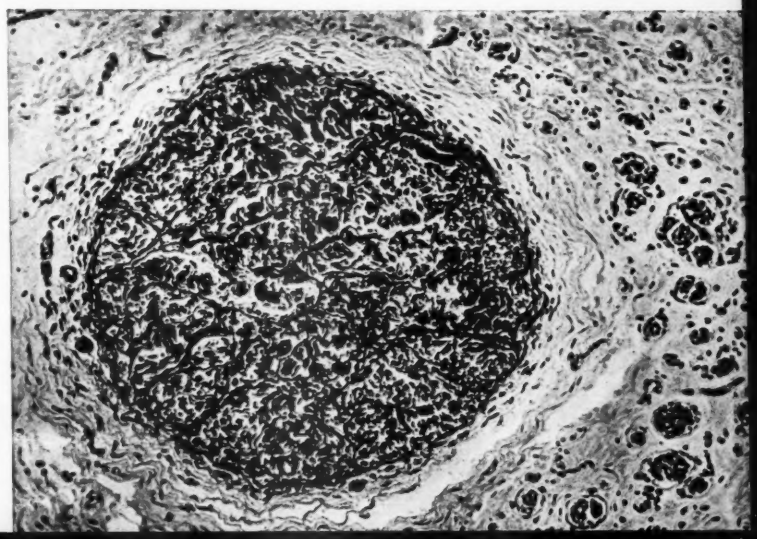


FIGURE 5 – *Coupe à faible grossissement d'une homogreffe nerveuse humaine. Le tissu conjonctif de base semble à peu près normal, quoiqu'un tout petit peu plus épais que d'habitude. Il n'y a pas de fibre nerveuse régénérée et les faisceaux sont remplis de matière nécrosée. Les fibres nerveuses n'etaient rétractées que de 12 mm de l'extrémité proximale de la greffe.*

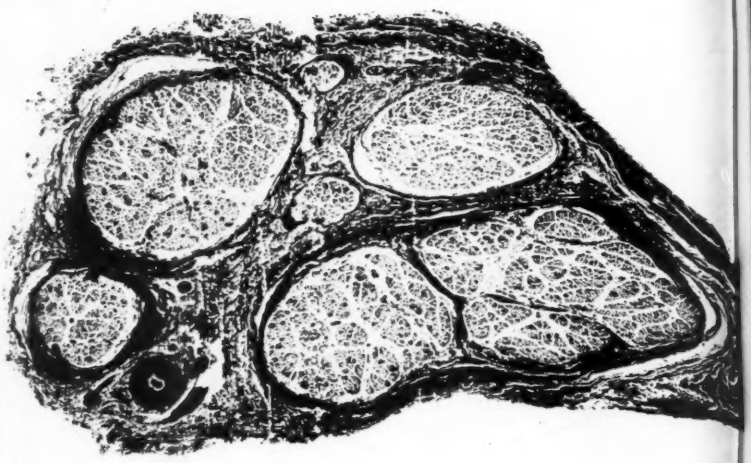


FIGURE 6 – *Coupe à faible grossissement d'un nerf humain périphérique pour en donner une vue histologique. générale et caractéristique. Les fibres nerveuses avec leurs gaînes individuelles forment de petits groupes qui se réunissent en quatre faisceaux plus grands et trois plus petits. A l'interieur des faisceaux comme entre eux, il y a du tissu conjonctif qui attache les uns aux autres les éléments complexes de la structure et en forme une corde bien tressée.*

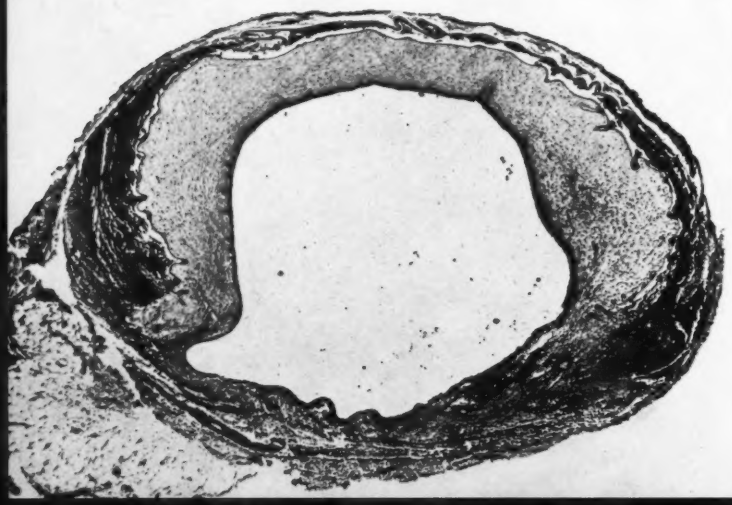


FIGURE 7 – *Faible grossissement d'une greffe de cornée d'un cobaye. Pour éviter une blessure mécanique de la cornée, toute la partie antérieure de l'œil comprenant une partie de la sclérotique, l'iris, et une partie de l'appendice ciliaire ont été insérés sous la peau du sujet. 21 jours après l'insertion, on a pu l'extraire des tissus du sujet pour examen histologique sans difficulté sérieuse. A cause de la pression exercée par les tissus environnants, et de la contraction des éléments non cornéens de la greffe, la cornée s'était retournée et avait formé un petit kyste. A part ces changements il y avait peu d'altération des caractères histologiques de la greffe. Elle avait gardé son enveloppe épithéliale et sa substance de base donnait les réactions métachromatiques caractéristiques après application des colorants spécifiques.*

les protéines étrangères, n'agit pas comme un antigène et ne stimule pas la formation d'anticorps chez le sujet qui acquiert une immunité active contre la greffe. Les cellules du sujet envahissent et détruisent la greffe. La violence et la force de l'attaque du sujet est inversement proportionnelle au degré de parenté entre les tissus du sujet et du donneur. Une hétérogreffe suscite une réaction plus violente et plus rapide du sujet. A cet égard il est intéressant de noter que des travaux récents suggèrent que les plantes peuvent aussi former des anticorps résultant de la présence d'un antigène. Des greffes entre plantes de genres différents se développent pendant quatre ou cinq semaines, puis le scion s'arrête de pousser et meurt. Tous les essais pour obtenir de nouveaux scions de la même espèce sur la même souche échouent. Comme la réaction du sujet au greffon est due à la formation d'anticorps dans le sérum sanguin, il était naturel de rechercher le sort qui serait réservé à une homogreffe entre sujet et donneur du même groupe sanguin. Les résultats décevants ne sont peut-être pas étonnants car on a trouvé maintenant qu'il y a beaucoup plus de groupes sanguins que les quatre groupes principaux.

Quand un nerf est coupé, les nouvelles fibres nerveuses poussent en dehors de la terminaison centrale, mais se perdent à moins d'être guidées jusqu'à la terminaison périphérique dans laquelle les fibres nerveuses ont dégénéré et ont disparu. Pour obtenir une guérison fonctionnelle il est donc nécessaire que les deux bouts soient réunis, soit directement, soit, si la brèche est trop grande, indirectement, grâce à une greffe nerveuse. Les fibres nerveuses de la greffe sont naturellement, dégénérées. Elles ne sont pas nécessaires par elles-mêmes, mais on a besoin d'un pont de tissu vivant pour que les nouvelles fibres issues du tronçon central atteignent le bout périphérique. La greffe nerveuse forme un tube, le long duquel circulent les nouvelles fibres nerveuses. Naturellement, on ne peut pas obtenir des autogreffes nerveuses avec la même facilité et la même innocuité que les greffes de la peau et des os.

Après la guerre de 1914–18 et à nouveau pendant la dernière guerre, on a cherché une méthode de traitement des homogreffes nerveuses, pour les faire survivre et servir à réunir de larges brèches de nerfs blessés. Les résultats ont à nouveau été décevants (figures 3–6) et en Angleterre on considère à l'heure actuelle les greffes de nerfs comme un échec. Ce point de vue n'est pas adopté en Amérique ou en Russie.

L'histoire des homogreffes chez les mammifères, tant expérimentales que cliniques, se solde par une série de désappointements et d'échecs, mais il y a deux exceptions: le cartilage et la cornée (figures 2 et 7). On a utilisé avec succès des homogreffes de cartilages pour reconstruire l'arête du nez. Examinées trois ans et demi après l'operation, les greffes avaient la structure histologique normale du cartilage vivant.

Le premier rapport sur l'utilisation de greffes de la cornée (qui doivent évidemment être des homogreffes) remonte à 1878. Lorsque la cécité est due à l'opacité de la cornée, on peut recouvrer la vue par une opération de transplantation. A-t-on trouvé dans le cartilage et la cornée, des qualités en rapport avec leur faculté de survivre en tant qu'homogreffes? Tous ces tissus sont dépourvus de vaisseaux. Les substances intercellulaires ou substances de base du cartilage ou de la cornée contiennent des mucoprotéines dont les groupements prosthétiques sont des isomères chimiques. Le fait que ces mucoprotéines ne sont pas antigéniques et inhibent la formation d'anticorps est significatif. Des expériences récentes ont démontré la nature protectrice des mucoprotéines et leur influence sur les réactions du sujet aux éléments étrangers vivants. Il paraît peu douteux qu'elles fournissent le facteur commun qui dote le cartilage et la cornée de leur aptitude unique à survivre dans les homogreffes. Ce sont, cependant, des exceptions.

Il semble que chaque individu se développe dans un milieu biochimique spécifique dans lequel les organes et les tissus travaillent de concert tout de même en conservant leurs caractéristiques propres. L'autogreffe est à l'unisson du système biochimique de l'organisme et en conséquence est acceptée comme une transplantation, mais l'homogreffe est une étrangère,—elle excite un antagonisme et est ensuite détruite. Les recherches futures sur les homogreffes prendront probablement deux directions: (1) études poussées des méthodes de traitement de l'homogreffe avant l'implantation dans le but de la rendre non antigénique ou de la protéger contre les réactions du sujet, et (2) le côté sérologique du problème. Comme le nombre des groupes sanguins connus augmente sans cesse, les perspectives de succès d'homogreffes devraient s'éloigner, mais avec une connaissance plus complète de la complexité des réactions sérologiques, il semble possible d'imaginer une forme de vaccination négative qui empêcherait au lieu de la provoquer, la formation d'anticorps.

Exploration du champ de pesanteur en sous-marin

F. A. VENING MEINESZ

Pour déterminer la forme de notre planète, la méthode astronomique, satisfaisante sur terre, échoue en mer. L'emploi du pendule multiple du professeur Vening Meinesz permet les mesures en mer, mais il faut monter l'appareil dans un sous-marin pour éviter les vagues. Les études de l'auteur et de ceux qui ont adopté sa méthode nous ont permis de connaître la configuration de la terre, et ses variations de densité sous la mer.

On étudie le champ de pesanteur à la surface de la terre pour deux raisons: déterminer la configuration du sol, et obtenir des renseignements sur la distribution des densités dans la terre. Au XVIIème siècle, Newton et Huygens ont pressenti la première de ces possibilités, et la théorie s'est développée depuis. Au XVIIIème siècle, Clairaut découvrit une formule pour relier aplatissement et champ de gravitation dans un sphéroïde de révolution, et au milieu du siècle dernier, Stokes donna au moyen de son théorème l'expression complète de la forme du géoïde en fonction des anomalies de pesanteur à sa surface.

Ainsi, l'étude du champ de pesanteur permet d'obtenir la forme de la terre par une méthode différente de la méthode des mesures d'arcs, ou plus précisément, la méthode astronomique, la plus employée jusqu'à une époque récente. Par suite, dans beaucoup de pays, les services géodésiques se sont mis aux études gravimétriques, et les données se sont vite accumulées dans les dernières décades. Aujourd'hui, le nombre de stations où l'on a déterminé la pesanteur dépasse de loin 10.000.

L'étude du champ de pesanteur a un grand avantage sur l'autre méthode: on peut ainsi déterminer la forme de la terre sous les océans, qui constitue, comme on le sait, 70% de la surface du globe; l'autre méthode doit y échouer manifestement. Il faudra nécessairement pouvoir déterminer la pesanteur en mer avec une précision raisonnable. Jusqu'à présent il n'y a qu'une méthode assez précise: une méthode particulière à pendules où l'emploi de plus d'un pendule permet d'éliminer les principales causes de perturbations dues aux mouvements du bateau. Les erreurs plus faibles peuvent être mesurées et introduites dans les calculs. La méthode, élaborée par l'auteur en 1923, a été perfectionnée depuis par les contributions fructueuses du professeur B. C. Browne, de Trinity College, Cambridge. Celui-ci a mis en évidence deux nouvelles causes d'erreur qui, négligées jusque là, sont maintenant prises en considération.

En général, la méthode est difficile à appliquer à bord d'un bâtiment de surface: les mouvements du bateau sont presque toujours excessifs. On peut gagner en stabilité en faisant les observations dans un sous-marin immergé, qui peut plonger au-dessous des couches agitées de la surface de l'eau. A 30 mètres de profondeur, les mouvements du bâtiment se trouvent déjà très réduits. Une grosse vague prolongée s'atténue moins bien et reste perceptible à cette profondeur, mais les accélérations dues à ces vagues lentes sont assez faibles pour permettre l'emploi de la méthode mentionnée ci-dessus.

Avec le temps, c'est la deuxième application des mesures gravimétriques, l'étude de la densité terrestre, qui a pris de plus en plus d'importance. Ce furent d'abord les recherches détaillées des géologues demandées par les compagnies pétrolières ou minières pour la prospection de l'écorce terrestre sur quelques kilomètres de profondeur. Le principe est simple: à une densité trop grande ou trop faible du sol sous l'observateur correspondent manifestement des variations analogues de l'attraction, c'est-à-dire des anomalies positives ou négatives de la pesanteur en surface. On ne peut localiser exactement les endroits à densité anormale à partir des anomalies de surface, mais bien souvent une estimation satisfaisante est possible.

En même temps, certains géodésistes, s'occupant de mesures gravimétriques conduites à propos de considérations géodésiques plus vastes, se mirent à étudier la signification des champs d'anomalies qu'ils trouvèrent. On vint graduellement à en

voir la cause dans des variations de masses plus importantes, situées en général bien plus profondément que celles dont il s'agissait précédemment. La validité du principe de l'isostasie, déduit au milieu du XIXème siècle d'observations astronomiques aux Indes, fut revue, à la lumière de ces résultats, par de nombreux géodésistes. Ce principe suppose la compensation des masses topographiques dans la répartition des masses en profondeur, c'est-à-dire une diminution de masse sous une chaîne montagneuse et une augmentation de masse lorsqu'il y en a un défaut superficiel. Aujourd'hui, on s'accorde largement sur l'explication suggérée en 1855 par Airy, alors directeur de l'Observatoire de Greenwich. Il mit en cause l'équilibre hydrostatique de l'écorce sur son substrat plastique. Des études plus récentes de Hayford, Bowie, Heiskanen, nous ont permis de mieux comprendre ce phénomène; il semble maintenant probable que l'épaisseur de l'écorce rigide en la plupart des régions est de l'ordre de 30 km. Parfois, l'équilibre de l'écorce est plus ou moins réalisé localement, mais ce n'est pas le cas en général; alors l'écorce réagit plus ou moins comme une structure rigide à la tendance à prendre la position d'équilibre d'un corps flottant.

Outre la compensation isostatique, l'étude du champ de pesanteur révèle d'autres écarts à la distribution régulière des masses. Dans certains cas, il semble même probable que cet écart de densité n'ait pas lieu dans l'écorce, mais dans les couches plastiques profondes. Ceci peut bien être l'indice de courants dans ces couches, car la présence de ces masses entraîne des déviations de l'équilibre normal. Il est à peine nécessaire de souligner l'importance de ces conclusions. S'il y a vraiment des courants au-dessous de l'écorce terrestre, nous pourrons arriver à expliquer les forces qui amènent la compression latérale de l'écorce à l'origine des plissements en chaînes de montagnes. Jusqu'à présent, on n'a pu l'expliquer de façon satisfaisante. Par suite de la haute viscosité des couches situées sous l'écorce, les courants doivent exercer sur celle-ci de puissantes forces d'entraînement. Peut-être pourrons-nous aussi expliquer la présence de foyers intermédiaires et profonds de tremblements de terre, à des profondeurs de 100–700 km, c'est-à-dire, bien au-dessous de l'écorce rigide. Il est bien possible que les courants atteignent ces profondeurs.

Depuis vingt-cinq ans, géodésistes et géologues, également intéressés à la gravimétrie se sont peu à peu rencontrés sur le terrain commun de la géophysique. Leurs intérêts et leurs travaux d'exploration se sont confondus, ce qui ouvre une perspective pleine d'espoir pour les futures recherches. Chez les géodésistes, on pense de plus en plus qu'il faut organiser les explorations gravimétriques de façon à éclairer les grands problèmes géophysiques de l'écorce terrestre et des courants sous-jacents possibles. On pourra alors mieux comprendre la répartition superficielle des anomalies de pesanteur. On se rapprochera ainsi de la solution du problème central de la géodésie, la détermination de la forme de la terre.

Cette courte introduction fait ressortir l'importance prédominante des mesures en mer, dans la nouvelle voie que prend la géodésie. Bien des problèmes importants de l'écorce terrestre sont posés par les océans. Citons ainsi comme les plus importants: le caractère et l'origine des océans par rapport à ceux des continents et, en second lieu, l'étude des régions d'îles disposées en arc, qui jouent un rôle prédominant dans les grandes révolutions tectoniques de l'écorce terrestre.

Depuis que l'auteur a commencé ses recherches en mer, en 1923, il a été en mesure de réaliser un travail considérable; il a pris part à dix expéditions sur des sous-marins de la Marine Néerlandaise et deux sur des sous-marins des Etats-Unis; il a parcouru plus de 130.000 milles marins et effectué près de 900 plongées.

Le premier et le troisième voyage, en 1923 et 1926–7 avaient surtout pour but des recherches géodésiques. Au cours du premier, le sous-marin néerlandais K2 alla à Java via Suez et au cours du troisième, le sous-marin K13 se rendit via Panama au même point; à eux deux, ils firent le tour du globe. Le but principal des deux expéditions était de recueillir des données sur l'hypothèse, souvent soutenue pas les géodésistes, que la terre a approximativement la forme d'un ellipsoïde à trois axes. En d'autres termes, il y a aussi un léger aplatissement à l'équateur. Les résultats observés n'ont pas confirmé cette hypothèse. Il y a des champs d'anomalies de la pesanteur très étendus, mais leur distribution ne s'accorde pas avec un aplatissement régulier dans le plan de l'équateur. Elles semblent plutôt reliées à des phénomènes importants dans une couche superficielle de mille kilomètres, peut-être même encore bien moins profonde. Une réponse définitive cependant, nécessitera des séries d'observations supplémentaires tout autour du globe à d'autres latitudes.

On en a déjà profité pour étudier divers

problèmes géographiques. Par exemple, on a fait des observations près d'îles volcaniques, comme l'île Fayal (Açores), les Canaries et l'île Oahu (Archipel Hawaïen); sur des fosses profondes, comme la Fosse de Brownson, au nord de Porto Rico, la Fosse de Guam, la Fosse de Yap et la Fosse de Mindanao; sur des profils perpendiculaires aux côtes, par exemple sur quatre profils sur la côte ouest de l'Amérique, entre Panama et San Francisco et sur d'autres profils dans les archipels en arc, dans les Indes Occidentales et Orientales. A l'arrivée à Java, on s'est consacré à la Fosse de Java, au sud de cette île, explorée suivant quatre profils détaillés.

La croisière du K13 à Java, via Panama, dura près de sept mois et il y eut des traversées de trois semaines sans interruption. C'était un grand effort pour tout le monde à bord, à cause surtout des plongées très fréquentes pour les mesures gravimétriques, durant chacune environ une heure.

Pour avoir la précision nécessaire, il fallait déterminer la marche des chronomètres du bord avec une précision de 0,02 seconde par jour. Aussi prenait-on autant de signaux horaires par radio que possible. Cette précision fut difficile à atteindre tant qu'on se servit de chronomètres, mais on emporta dans les dernières expéditions des horloges à régulateur de quartz, ce qui fut un grand perfectionnement.

Pour deux raisons il fallait multiplier les sondages autant que possible pendant les voyages. D'abord, il faut connaître la topographie sous-marine, pour calculer ses effets sur la pesanteur et corriger les résultats en conséquence. Ensuite, la topographie en elle-même peut donner d'importantes indications géophysiques, qui peuvent aider à interpréter les anomalies de pesanteur. Au cours des premiers voyages, les sondages n'étaient possibles que pendant l'immersion, mais plus tard on s'arrangea pour obtenir un profil continu du fond sur toute la route.

Dans ces recherches, il faut donner plus d'importance à la détermination précise de la position du navire que dans la navigation normale. Elle est nécessaire pour connaître la composante est-ouest du courant. La pesanteur est, en effet, la résultante de l'attraction des masses terrestres et d'une force due à la rotation de la terre; ce dernier effet est perturbé par les déplacements est-ouest du vaisseau, qui accroissent ou diminuent la vitesse de rotation de l'observateur autour de l'axe terrestre.

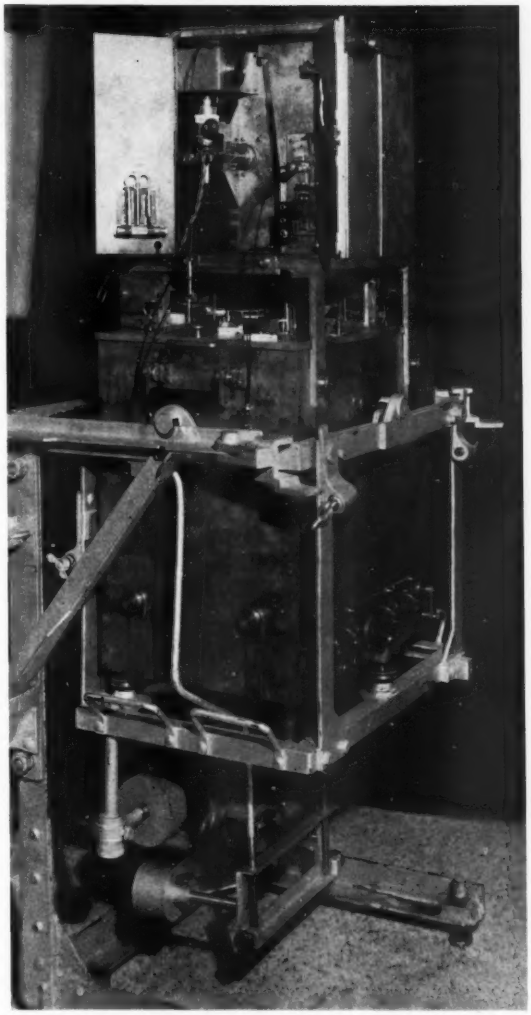
On a observé aux Indes Orientales de remarquables anomalies de pesanteur. Il a semblé prometteur de poursuivre les recherches dans ces régions d'arcs insulaires pour y connaître plus intimement les phénomènes de l'écorce terrestre. En 1928, la Marine des Etats-Unis, par l'intermédiaire de l'Institution Carnegie de Washington a généreusement offert un voyage en sous-marin aux Indes Orientales et cette expédition a donné un complément important d'informations. Dans ce voyage, l'auteur était accompagné de Monsieur Fred E. Wright et de Monsieur Elmer B. Collins. On a trouvé que les grandes anomalies négatives de pesanteur au-dessus de la Fosse de Brownson continuent sur une ceinture qui s'étend vers l'ouest, c'est-à-dire au nord de Haïti où il n'y a aucune fosse.

En 1929 et 1930, la Marine Néerlandaise permit à l'auteur d'accomplir trois grandes croisières à travers l'Archipel Indonésien. En ajoutant aux données relatives aux stations déjà étudiées, il a pu obtenir un réseau de plus de 300 mesures de la pesanteur, s'étendant à la totalité de l'archipel. Il présente des détails remarquables. Le plus extraordinaire est une ceinture étroite où la pesanteur est fortement déficiente, qui court sur tout l'archipel et coïncide manifestement avec la ceinture d'activité tectonique récente maxima formée par l'arc extérieur des îles. Cette ceinture, bien qu'évidemment en rapport avec les fosses profondes de cette aire, ne coïncide pas avec elles, son axe passe, en général, juste à côté des fosses. D'ailleurs, la ceinture continue dans les régions sans fosses.

Ce résultat s'accorde avec ce qu'on a trouvé près d'Haïti, et il y a ainsi toutes les raisons de soupçonner la présence de phénomènes analogues sur la totalité de l'arc insulaire des Indes Occidentales. Deux nouvelles expéditions de la Marine des Etats-Unis complétèrent nos connaissances dans cette région. L'une fut organisée par le Professeur Richard Field, de l'Université de Princeton, à bord du sous-marin américain S48, en 1932, et l'auteur eut l'avantage d'y prendre part en compagnie de Monsieur Harry Hess, de Princeton, et de Monsieur T. T. Brown. Dans l'autre, à bord du sous-marin américain *Barracuda*, en 1936, conduite par Messieurs Maurice Ewing, Harry Hess et le lieutenant Hoskinson, de la C. et G. S., on remplaça pour la première fois le chronomètre par le régulateur à quartz. Ce dernier voyage, particulièrement, prouva le bien fondé de nos vues. Il y a, là aussi, un arc extérieur, bien qu'en parti submergé, vers les îles de la Barbade, Tobago et Trinité, qui

présente de même une ceinture de fortes anomalies négatives; les régions analogues trouvées au nord de Haïti et de Porto Rico en font partie.

Il semble probable que la grande compression latérale de l'écorce dans ces ceintures, révélée par les plissements et l'imbrication des couches sur les îles qui s'y trouvent, a pour effet majeure un débordement en profondeur de l'écorce. La hernie ainsi formée à la base de l'écorce terrestre remplace un substrat plus dense et cette diminution de masse entraîne les anomalies négatives de la pesanteur. Cette hypothèse explique aussi que la première étape dans l'évolution des ceintures tectoniques soit la formation d'un géosynclinal. On peut l'interpréter comme une vague de l'écorce dirigée vers le bas, qui se développe ensuite en hernie dans la direction du centre du globe. Les couches superficielles de l'écorce, partiellement comprimées à la fin du processus, forment les plissements que les géologues trouvent dans ces ceintures.



Appareil à pendule complet pour les mesures gravimétriques sous-marines, avec la caméra enregistreuse au-dessus. Le tout est monté sur balanciers.

En plus de ceux qu'il a déjà mentionnés, l'auteur a fait les voyages suivants: une expédition, en 1932, à bord du O13 dans l'Atlantique nord, pour étudier la région de Madère et des Açores et celle qui s'étend entre ces îles et la côte européenne; une expédition de 8 mois, en 1934–5 à bord du K18, à Java, en passant par Buenos Aires, Le Cap, et l'Australie Occidentale; une expédition en 1937 aller et retour à Washington, à bord du O16 et un voyage de retour de Curaçao (Indes Occidentales) en Hollande, à bord du O13. La Marine Française a effectué deux expéditions gravimétriques en Méditerranée occidentale, dirigées par le commandant Marti, du Service hydrographique, à savoir, en 1933 avec le sous-marin *Fresnel* et, en 1936, avec le sous-marin *Espoir* et la Marine Italienne a mis, à deux reprises, un sous-marin à la disposition du professeur Cassinis pour effectuer des recherches dans les régions méditerranéennes. La Marine Britannique a pris une part active dans les recherches gravimétriques en organisant une expédition sous-marine dans l'Atlantique en 1939, sous la conduite de E. C. Bullard et B. C. Browne. Toutefois, on dut la rappeler peu après son départ à cause de la tension politique. Mais il y eut une nouvelle expédition sous la conduite de Browne, Nieuwenkamp et Cooper dans l'été 1946; elle étudia les eaux du sud-ouest et de l'ouest de l'Angleterre. Browne fit encore une expédition en 1948.

Au cours de ces diverses expéditions, on a accumulé les données gravimétriques. On a trouvé, sur le bord des continents, bien des résultats qui éclairent le problème déjà mentionné des relations entre continents et océans. Ils ont en général confirmé les conclusions des sismologues, qui considèrent les continents comme des blocs de matière plus légère qui flottent sur les couches plus profondes. Cette couche flottante plus légère serait bien plus mince sous les océans. Les mesures gravimétriques mettent en évidence presque partout un brusque amincissement de ces couches lorsqu'on s'approche du rebord du continent.

Revue des livres

SULFAMIDES

The Sulfonamides and Allied Compounds, *par Elmore H. Northey. Pp. xxvii + 660. Reinhold Publishing Corporation, New York.* 1948. 75*s. net.*

Depuis la découverte de l'action chimiothérapeutique des sulfamides en 1932, on a réalisé la synthèse de plus de 5.000 composés de ce type que l'on a étudiés du point de vue pharmacologique ainsi que pour leur activité chimiothérapeutique. La plupart de ces travaux n'ayant pas été publiés ou étant d'accès difficile, les chimistes et biologistes accueilleront avec une égale satisfaction cet ouvrage d'extrême valeur du Directeur administratif des Laboratoires de recherche Stamford, de la *American Cyanamid Company.* Il s'est efforcé d'y rassembler et d'y coordonner et les documents publiés et ceux que sa propre entreprise et d'autres maisons américaines pouvaient fournir directement. Le système de nomenclature mis au point par l'auteur et ses collaborateurs lui permet un groupement logique des composés, de sorte que texte et tables de référence peuvent être consultés sans peine même par ceux qui ne sont pas spécialisés en chimie. Les méthodes de synthèse ainsi que les propriétés chimiques et biologiques sont citées pour les corps les plus importants de chaque groupe avec des références accessibles.

Les derniers chapitres traitent de la pharmacologie, du mode d'action, de la valeur clinique des sulfamides et forment un compte-rendu satisfaisant et critique des connaissances actuelles Il faut féliciter le Dr Northey d'avoir condensé sous une forme cohérente et agréable tant d'études diverses et sa monographie saura non seulement stimuler l'intérêt pour un usage plus vaste et plus judicieux des produits existants, mais aider matériellement au développement d'autres agents thérapeutiques chimiques également importants.

E. S. DUTHIE

PRINCIPES DU RADAR

Principles of Radar, *par Denis Taylor and C. H. Westcott. Pp.* 137. *University Press, Cambridge.* 1948. 12*s.* 6*d. net.*

L'importance du rôle joué par le radar dans la dernière guerre est maintenant largement connue; son champ d'utilisation à des fins non-militaires s'étend rapidement. Dans de telles circonstances, la publication de cette brève mais excellente introduction aux principes de base nécessaires à l'établissement d'installations complètes de radar est la bienvenue. Cet ouvrage a été écrit d'après des expériences personnelles, les auteurs ayant été eux-mêmes directement responsables du développement de nombreuses installations de radar pour la *Royal Air Force* pendant la guerre.

Leur premier point d'étude est la génération et la détection des signaux radiophoniques grâce auxquels s'effectue le repérage de la cible, puis les conditions physiques dont dépend la force de l'écho rendu, la mesure de la portée et de l'orientation et en dernier lieu le plan d'installations types de radar pour des cas spéciaux.

Le style est clair et agréable et la présentation des faits saura plaire aux physiciens et aux ingénieurs doués de quelques connaissances physiques. La discussion n'est pas très détaillée en certains points et il aurait pu être utile d'y trouver des références plus nombreuses à des sources d'information plus poussée. Le livre contient néanmoins beaucoup plus de choses que ses dimensions ne le font supposer et quant aux points discutés, il l'emportera sans doute sur de nombreux ouvrages plus étendus.

J. M. M. PINKERTON

CONCEPTIONS DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES

L'évolution de la Notion du Phénomène Physique des Primitifs à Bohr et Louis de Broglie: Leçons sur l'histoire de la pensée scientifique professées à l'Université de Bruxelles, *par Jean Pelseneer. Pp.* 177. *Office international de Librairie et Office des Cours du Cercle des Sciences, Bruxelles.* 1947.

Ce petit livre s'efforce de fournir à l'étudiant un résumé des conceptions des bases physiques de l'univers en montrant leur développement depuis la pensée primitive jusqu'à leurs aspects les plus modernes. Le Dr Pelseneer voue un intérêt tout spécial à l'évolution qui a permis aux travaux d'observation de modifier les croyances cosmologiques, changements qui ont à leur tour transformé les idées métaphysiques. Il trace un intéressant parallèle entre le coup porté à la physique cartésienne par celle de Newton au XVIIème siècle et celui que la physique « nouvelle » a infligé au système classique au XXème. Il fait grand cas de l'opinion selon laquelle les controverses scientifiques de chaque époque sont dues beaucoup plus aux différences de personnalité qu'à la connaissance ou à l'ignorance des faits. Les concepts théoriques successifs — mécanique, énergie, irréversibilité, entropie, atome, onde et théorie quantique — sont rapidement passés en revue ainsi que les plus récentes hypothèses relatives aux relations de l'exactitude statistique et du principe d'indéterminisme. Après avoir cité Bohr, Jeans et de Broglie sur ces divers points, le Dr Pelseneer pose la question de savoir si la théorie des quanta ne pourrait-elle susciter en physique une crise semblable à celle qu'y avait produite la doctrine de l'énergie ?

Les étudiants qui liront le livre du Dr Pelseneer se rendront immanquablement compte de l'extrême complexité des problèmes existants et éviteront ainsi d'être la proie d'idées toutes faites basées sur des généralisations faciles.

CHARLES SINGER

DICTIONNAIRE CHIMIQUE

Dizionario di Chimica, Vol. I (A–C); *par Michele Giua. Pp.* 1073, *avec* 28 *planches et* 451 *figures. Unione Tipografico — Editrice Torinese, Turin. Seconde Edition, revue et augmentée.* 1948. 7.000 *lire.*

La seconde édition du grand dictionnaire de M le Professeur Giua amène le texte comme la bibliographie jusqu'en 1942 et même, en certains cas, 1946. En outre, plusieurs parties, en particulier certaines de celles qui traitent de chimie biologique, ont été complètement récrites. L'ouvrage est fait pour l'usage général et présente les points de vue théorique, pratique et industriel. Une esquisse historique introduit chacun des corps les plus importants; les propriétés physiques et chimiques sont données et les méthodes de préparation pour le laboratoire et pour l'industrie sont décrites.

L'arrangement alphabétique de notions complexes et étroitement reliées met en face du difficile problème de choisir celles qui doivent avoir une place de premier rang dans la classification et celles qu'il est préférable de traiter sous quelque en-tête principale. Les propriétés générales des acides, l'acidité et la dissociation, se trouvent sous le titre *Acidi* avec subdivision en

minéraux et organiques, ce dernier groupe comprenant uniquement les acides carboxyliques. Les acides minéraux figurent séparément sous les titres *Acido cloridrico, Acido solforico*, etc. Des groupes particuliers tels que *Aminoacidi, Acidi acetilencarbonici*, etc., figurent séparément. Il y a des paragraphes spéciaux pour les nombreux acides organiques ne faisant pas partie des groupements ci-dessus, et ces paragraphes comprennent les sels et dérivés des acides. Une définition claire est donnée pour chaque groupe et des renvois servent à guider le lecteur attentif. La partie relative aux acides qui occupe plus d'un quart du volume donne la mesure du labeur infatigable et du savoir profond qui ont produit ce livre remarquable. L'achèvement de l'ouvrage dans les circonstances tragiques des années 1943–6 témoigne de la foi ardente et de l'optimisme indomptable que M le Professeur Giua exprime de façon si émouvante dans sa préface.

L'ÉTUDE DANS LES MATIÈRES PLASTIQUES

Applied Plastic Product Design, *par Robert L. Davis et Ronald D. Beck. Pp. vii + 285, avec de nombreuses illustrations. Chapman and Hall Limited, Londres.* 1947. 28*s. net.*

Les auteurs passent en revue dans ce livre les considérations qui au point de vue de l'étude des projets régissent l'emploi des plastiques comme matériaux propres et non pas comme simples substituts du bois, du verre, du métal, etc. L'ouvrage s'adresse spécialement aux jeunes, nouveaux venus dans l'industrie plastique, et aux spécialistes trop occupés dans d'autres branches et qui désirent acquérir quelque connaissance des possibilités et des limitations des plastiques. Après un chapitre d'introduction sans grande valeur et inexact sur l'histoire, l'évolution, les propriétés, les types et les méthodes de fabrication des plastiques, d'autres chapitres traitent de l'établissement des moules et des pièces moulées, ainsi que des problèmes résultant du moulage des contre-dépouilles, des filetages, des pièces rapportées, etc. L'étude des parties de refoulage, des pièces laminées à haute et à basse pression et des pièces faites à partir de feuilles, de tiges et de tubes vient alors en considération.

En dépit de ses défauts, ce livre saura donner de nombreuses indications utiles au jeune ingénieur se destinant à l'industrie des plastiques.

J. M. WALTER

HISTOIRE DE LA CHIMIE

Chymia — Annual Studies in the History of Chemistry. *Tenney L. Davis, rédacteur-en-chef. Volume I. Pp. xiv + 190, avec 20 planches. University of Pennsylvania Press, Philadelphie.* 1948. $3.50 *net.*

Tous ceux qui s'intéressent à l'histoire de la science en général et de la chimie en particulier, se réjouiront de la parution du premier volume de cette série sous l'égide des *Edgar F. Smith Memorial Collections.* Le jury d'édition se compose des meilleurs savants américains en ce domaine et les rédacteurs-conseils comptent parmi les premiers experts de l'étranger. Ces faits sont une garantie de la qualité des articles et le premier volume, d'un intérêt et d'un niveau très élevés, présente également un remarquable éclectisme, tout digne d'éloge. Les sujets traités dans le présent volume sont les suivants: Frederick Accum (1769–1838); le Dr C. A. Browne (mort 1947); L'Argument de Morien et de Merlin (poème alchimiste anglais très ancien); Thomas Thomson (1773–1852); l'Ecole des Chimistes français vers 1840; les facteurs qui conduisirent Mendeléef à la loi de périodicité; l'usage ancien du chlorate de potassium en pyrotechnie; l'ancienne histoire chimique et pharmaceutique du calomel; les concepts de substance et d'élément chimiques; Priestley règle la controverse sur l'eau; l'alchimie en Ecosse au XVIIème siècle; Carl Weltzien et le Congrès de Karlsruhe; la vie et l'œuvre de Pierre Dulong (1785–1838). Le livre est imprimé de façon agréable sur du papier de bonne qualité et la seule petite critique que l'on puisse faire a trait aux planches qui ne sont pas reproduites avec toute la clarté désirable.

DENIS DUVEEN

ATOMES ET NOYAUX

The Atom and its Energy, *par E. N. da C. Andrade. Pp. xi + 196, avec 17 diagrammes. G. Bell and Sons Limited, Londres.* 1947. 10*s. net.*

M le Professeur Andrade écrit pour la vaste catégorie de lecteurs cultivés que les mots longs n'intimident pas malgré leur manque d'initiation scientifique. Comme on peut s'y attendre de la part d'Andrade qui sait manier les mots comme des instruments scientifiques et qui connaît les grands ouvrages du passé aussi intimement qu'il connaît les atomes, ce volume se lit avec agrément. Des huit chapitres, le dernier seul traite de l'énergie atomique, les autres retracent l'histoire de l'atome au sens scientifique et non journalistique du mot. La présentation est surtout descriptive, et ne s'appuie que sur un nombre restreint de diagrammes; c'est là encore une chose qui convient vraisemblablement au lecteur d'esprit formé mais qui n'a qu'une éducation scientifique limitée. Les détails techniques doivent, en effet, être omis mais l'essentiel du sujet est toujours là et les arguments destinés à faire accepter un énoncé (tout en étant simplifiés) sont ceux mêmes qui convaincront l'expert.

De fréquentes analogies apportent leur concours, bien qu'une ou deux d'entre elles (comme la comparaison des électrons positifs et négatifs avec le bien et le mal à la page 44) soient assez mal venues. J'ai l'impression que leur raison d'être n'est pas d'aider véritablement le lecteur; elles sont plutôt de l'ordre de ces petits apartés à la Andrade, comme la remarque sur l'eau oxygénée «qui produit les blondes en série». Si l'ouvrage ne méprise pas les grands mots, il se donne du mal par contre avec les termes techniques; l'avertissement qui accompagne les mots «proton» et «photon» à ne pas confondre, est une sage précaution. Je doute, cependant, que le mot vif-argent soit plus familier à quiconque que mercure.

Des citations extrêmement bien choisies de grands physiciens ou autres, servent d'en-têtes à chaque chapitre. Un scientifique dépourvu de culture classique, tel que celui qui écrit ici, n'est guère le lecteur idéal d'un ouvrage écrit pour le profane cultivé. Il y a pourtant trouvé grand plaisir et croit que les lecteurs auxquels le livre s'adresse en retireront le même agrément.

R. E. PEIERLS

PENDULES ET MONTRES

Horology, *par E. Eric Haswell. Pp. xvi + 288 avec 111 figures. Chapman and Hall, Londres.* 1947. 16*s. net.*

Ce livre a un sous-titre: « La science de la mesure du temps et la construction des pendules, montres et chronomètres». Du point de vue pratique et mécanique, l'ouvrage mérite d'être hautement recommandé; les diagrammes des échappements et autres

mécanismes sont excellents et d'un intérêt tout particulier pour l'horloger manuel. La section sur la mesure du temps est, par contre, médiocre et insuffisante. L'ouvrage fut publié pour la première fois en 1928 alors que la pendule Shortt à balancier libre, permettant une exactitude beaucoup plus grande, était à ses débuts. Il fut réimprimé en 1937, avec un supplément développant certaines parties et corrigeant de nombreuses erreurs. L'édition actuelle ne fait que réimprimer celle de 1937, avec son supplément. Il est regrettable que l'on n'ait pas profité de l'occasion pour mettre le livre à jour, car des progrès réels ont été réalisés en horométrie pendant les deux dernières décades.

La pendule Shortt à balancier libre n'est pas décrite de façon satisfaisante, et le fait essentiel de l'ajustement à faire sur la pendule remorque pour réaliser une cadence naturelle de six secondes environ de retard par jour n'est pas mentionné; le principe du régulateur n'est donc pas expliqué. Bien qu'il se trouve un chapitre sur les horloges électriques, aucune mention n'est faite des horloges synchrones. Il n'y a pas davantage de référence à la pendule à cristal de quartz, qui a réalisé le plus haut degré possible de précision en horométrie puisqu'elle est capable de déceler les variations dans la vitesse de rotation de la terre.

L'ouvrage a donc des limitations certaines. Dans ces limites, et en particulier dans la description des mouvements de la pendule, de la montre et du chronomètre ainsi que des mécanismes de la frappe, du carillon, du calendrier et de la répétition, il est d'une valeur réelle. Au cas où une édition supplémentaire s'avèrerait nécessaire, espérons que l'auteur saura réviser l'ouvrage à fond et le mettre au point afin de donner un tableau plus satisfaisant de l'horométrie moderne. Il sera alors possible d'y rendre compte de l'échappement magnétique, qui est d'invention récente et probablement le progrès le plus décisif qui ait été réalisé dans les pendules à usage domestique depuis l'invention de l'échappement à repos.

H. SPENCER JONES

L'ÉLECTROCHIMIE

An Introduction to Electrochemistry, *par S. Glasstone. Pp. vi + 557. Van Nostrand Co., New York.* 1942, *réimprimé en* 1946. 31*s.* 6*d.*

L'auteur s'est efforcé de donner dans cet ouvrage une brève vue d'ensemble des connaissances actuelles en électrochimie, théories et concepts compris. Il a inexorablement écarté les anciens matériaux et les vieilles théories et s'est fixé pour but d'offrir au lecteur les idées modernes en électrochimie. Aucun essai n'a été fait pour retracer le développement des interprétations modernes, et à ce point de vue, l'étudiant a été privé d'un aspect extrêmement intéressant du sujet, car le texte ne lui offre aucun indice quant aux raisons pour lesquelles de nombreux électrochimistes soutiennent actuellement certaines théories qui, selon lui, devraient être remplacées. La façon dont le sujet est traité manque de souplesse et laisse entendre que l'on a atteint un degré imposant de certitude alors que l'électrochimie est un domaine qui subit une évolution rapide. Les descriptions expérimentales sont très souvent trop brèves et des points importants sont omis.

Le but de ce livre est de servir de texte d'introduction à ceux qui veulent se spécialiser en électrochimie et de mieux répondre aux besoins des étudiants de chimie physique, des chimistes, physiciens et physiologistes, que leur travail met en contact avec une variété de problèmes électrochimiques. Bien que le présent volume excède de beaucoup la longueur du premier ouvrage du Dr Glasstone « *The Electrochemistry of Solutions* », l'auteur considère cet ouvrage comme étant « essentiellement un ouvrage de références ». L'opinion du commentateur est que le premier livre répond aux besoins des chimistes et des non-chimistes d'une façon beaucoup plus satisfaisante que ne le fait le second volume. La principale raison en est que la plus grande partie du texte du nouveau volume restera forcément obscure à l'étudiant à moins qu'il ne soit suffisamment versé en thermodynamique, surtout en ce qui concerne les notions de potentiel et d'activité chimique.

Pour l'étudiant doué de connaissances en thermodynamique et prêt à accepter les idées de l'auteur sur ce qui constitue la chimie physique moderne, et à passer aussi le ton plutôt didactique, l'ouvrage pourra se montrer de quelque utilité. A l'auteur de cette analyse, il semble que la façon dont M le Professeur Glasstone présente l'électrochimie dans son Manuel de Chimie Physique est non seulement satisfaisante, mais beaucoup plus intelligible à l'étudiant ayant besoin d'un traité d'initiation.

H. T. S. BRITTON

SYNTHÈSES ORGANIQUES

Organic Syntheses (Volume 27), *Rédigé par R. L. Shriner. Pp.* 121. *John Wiley and Sons Inc., New York.* 1947. 13*s.* 6*d. net.*

Ce volume maintient la haute tradition de ceux qui l'ont précédé, et la série a gagné une place d'honneur parmi les ouvrages classiques de référence dans tous les laboratoires et bibliothèques de chimie. Les explications très détaillées des méthodes de préparation ont été chaque fois vérifiées à fond et rendent ces volumes de grande valeur pour le chimiste minéralogiste qui a souvent une certaine difficulté à reproduire des préparations brièvement décrites dans les articles originaux. Le fait que la méthode soit exposée dans *Organic Syntheses* constitue une garantie que le composé peut réellement être obtenu avec le rendement cité.

Parmi les trente-sept préparations décrites, les suivantes sont susceptibles d'être d'un intérêt général. La β-alanine à partir du nitrile acrylique en passant par le β-aminopropionitrile; la benzalacétone dibromée; le biallyle; la butylamine-*tert.* à partir du 2-amino-2-méthyl-1-propanol; la décaméthylènediamine par réduction du dicyanure d'octaméthylène; le N-diéthylaminoacétonitrile; le dihydrorésorcinol par réduction du résorcinol; l'α-*iso*propylacétoacétate d'éthyle; la 4-éthylpyridine à partir de la pyridine et de l'anhydride acétique en passant par la 1:4-diacétyl-1:4-dihydropyridine; le glycolonitrile; la δ-hydroxyvaléraldéhyde à partir du 2:3-dihydropyrane; la 6-méthoxy-8-nitroquinoline à partir 3-nitro-4-aminoanisole; l'acide αβ-dibromo-β-formylacrylique à partir de l'acide furoïque; la *m*-nitrodiméthylaniline; le 3-pentène-2-ol; la rhodanine; l'acide stéarolique; l'anhydride tétraiodophtalique par ioduration de l'anhydride phtalique en présence d'acide sulfurique fumant; le *m*-thiocrésol; l'acide *o*-toluique à partir de l'*o*-xylène par oxydation par l'acide nitrique; l'acide *p*-toluique par oxydation du *p*-cymène; l'acide *o*-toluidine-sulfonique et le 1:3:5-triacétylbenzène à partir de l'acétone en passant par l'acéto-acétaldéhyde.

L'index des sujets comprend le contenu des volumes 20 à 27. W. BAKER